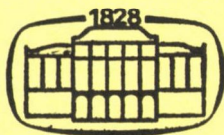


307.243

74
1992



17
V

Kémiai Közlemények

74
kötet
1-2

Főszerkesztő
Markó László

Akadémiai Kiadó, Budapest 1992

KEKOAS 74 (1-2) 1—200 (1992)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

74. KÖTET 1–2. SZÁM

Főszerkesztő:
MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:

BLICKLE TIBOR, BURGER KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR,
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLÓ JÁNOS, NAGY LAJOS GYÖRGY,
PUNGOR ERNŐ, SZÁNTAY CSABA, TÜDŐS FERENC

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy témakör újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat 5–15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva a szerkesztőségbe kérjük beküldeni: Csákvári Béla, 1518 Budapest 112, Pf. 32 címre. A szerkesztőség telefonszáma: 1669-888/1605.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 300 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19–35. Pénzforgalmi jelzőszám: 215–11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218–10990) útján eszközölhetők.

**A SZERVETLEN ÉS FÉMORGANIKUS KÉMIAI MUNKABIZOTTSÁG
ÜNNEPI ÜLÉSE A BME SZERVETLEN KÉMIA TANSZÉKE MEGALKULÁSÁNAK
70. ÉVFORDULÓJA ALKALMÁBÓL**

(1991. június 7.)

A BME SZERVETLEN KÉMIA TANSZÉK TÖRTÉNETÉNEK ISMERTETÉSE

NAGY JÓZSEF, GRESZ ISTVÁNNÉ, PÁLOSSY LÁSZLÓNÉ

(Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémia Tanszék, H-1521 Budapest XI.,
Szent Gellért tér 4.)

A Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémia Tanszékét 1921-ben alapították. Munkánkban ismertetjük a tanszék történetét, fejlődését, bemutatjuk tudományos eredményeit. Az ismertetést a tanszékvezető professzorok munkásságának megfelelően három részben adjuk közre: Putnoky László (1921—1947), Proszt János (1948—1963) és Nagy József (1963-tól).

Putnoky László professzor (1921—1947)

A József Műegyetemen az 1900-as évek elején Ilosvay Lajos professzor, az Általános Chemiai Intézet vezetője tartott szervetlen kémiai témájú előadásokat a Chemia című tantárgy keretében. 1918. augusztus 6-án nyilvános rendkívüli tanárrá nevezték ki Putnoky Lászlót a fenti intézetbe egy külön szervetlen kémiai csoport vezetésére és a szervetlen kémia oktatására. 1921-ben a kémiai tanszékről leválasztva megszervezték az önálló Szervetlen Kémia Tanszékét, melynek vezetője dr. Putnoky László (1881—1948) lett. 1921. május 21-én nevezték ki nyilvános rendes tanárrá, és ezt a dátumot fogadjuk el a tanszék megalakulása dátumának is /1/.

Putnoky László egyetemi tanulmányait a karlsruhei Fridericana műegyetemen végezte. Itt bekapcsolódhatott Haber professzor kutatómunkájába. Doktori disszertációját a liverpooli műegyetemen készítette el. Ezt követően a Nobel-díjas Rutherford professzor laboratóriumában dolgozott Hevesy Györggyel és Hans Geierrel együtt. A manchesteri Victoria Műegyetem után Párizsba került, a Sorbonne-on Le Chatelier mellett dolgozott.

Majd 1913-ban ismét Karlsruheba ment, ahol letette a doktori szigorlatot. Ezt követően jött vissza Budapestre, ahol a Műegyetem Elektrokémiai Tanszékén lett tanársegéd.

A világháborúban három évet szolgált tűzértisztként. Leszerelése után került Ilosvay professzor mellé az Általános Kémiai Tanszékre.

Amikor kinevezték a Szervetlen Kémia Tanszék professzorává, a leghaladóbb nyugati egyetemek mintájára igyekszik azt megszervezni. Szívügyének tekintette az oktatást. Részt vett a tantervi reformok elkészítésében, Európa különböző egyetemeinek professzoraival széles körű levelezést folytatott erről. A tanszék laboratóriumának felszerelését egyre modernizálta, a hallgatók laboratóriumi férőhelyét 20-ról 100-ra növelte. Általános kémiát, Szervetlen kémiát és Minőségi kémiai analízist adott elő három félévben. Minőségi kémiai analízis gyakorlat is volt, ahol a hallgatóktól igen pontos munkát kívánt meg. Szemináriumokat is tartott az anyag jobb megértéséhez, és bevezette az évközi számonkéréseket, a "digereket". Az alapismeretek mellett nagy gondot fordított a vegyészmérnöki gondolkodás elsajátítására is. Nem hanyagolta el a tudományos munkát sem. Főleg ipari jellegű problémák megoldásával foglalkozott, elsősorban az üveg-, kerámiagyártás és a bauxitfeldolgozás területén. Annak ellenére, hogy ezek jelentős eredményeit nem publikálhatta, számos tudományos közleménye jelent meg a szervetlen és analitikai kémia területéről. Rendszeresen részt vett a külföldi vegyészkonferenciákon is. Sokat tett azért is, hogy a magyar vegyészek tudományos eredményeit a külfölddel megismertesse.

Tudományos munkája elismeréseként rendes tagjává hívta meg a British Chemical Society, a Deutsche Chemische Gesellschaft, valamint a Deutsche Bunsen Gesellschaft is.

A második világháborúban romba dőlt a kémiai épület nagy része, megsemmisült a vegyszerraktár. Putnoky professzor és munkatársai hatalmas lendülettel és erőfeszítéssel láttak neki az oktatás feltételeinek megteremtéséhez. Már 1945. április 26-án elkezdődtek az előadások a romos épület egyik sebtében helyreállított szobájában, és Putnoky professzor május 20-ig, heti 8 órában leadta a teljes anyagot. Ezekben az években minden energiát az újjáépítésre, az oktatás feltételeinek megteremtésére fordított.

1947-ben dr. Putnoky László professzort nyugdíjazták. A Szervetlen Kémia Tanszék vezetését az Általános Kémia Tanszék vezetője, dr. Plank Jenő professzor vette át. Ő tartotta az előadásokat, vizsgáztatta a hallgatókat. A tanszék ügyintézését dr. Straub Gyula adjunktus végezte.

Proszt János professzor (1948—1963)

1948 októberében dr. Proszt János egyetemi tanárt, a soproni egyetem Általános és Szervetlen Kémia Tanszékének professzorát nevezték ki a BME Szervetlen Kémia Tanszékének vezetőjévé.

Proszt János (1892—1968) egyetemi tanulmányait Budapesten, a Pázmány Péter Tudományegyetemen végezte. Még hallgatóként egyetemi gyakornok lett Buchböck professzor mellett, az Egyetem III. számú Kémiai Intézetében. Nála készítette el doktori disszertációját is 1913-ban. Ezt követően egy évre Berlinbe ment tudományos ösztöndíjjal, ahol Nernst professzor mellett dolgozott. A világháború megszakította tudományos karrierjét, annak négy évét a fronton szolgálta végig.

1919-ben kinevezték a Budapesti Pázmány Péter Tudományegyetem II. számú Kémiai Intézetébe tanársegédnek, ahol folytatta oktató- és kutatómunkáját.

1924-ben megválasztották a Soproni Bányász- és Erdőmérnöki Főiskola Vegytani Tanszéke vezetőjének. Ekkor egyetemi rendkívüli tanári kinevezéssel veszi át az intézetet, 1927-ben azonban már egyetemi rendes tanárnak nevezik ki. Sopronban ő szervezi meg a kémiai oktatást, közben kutatómunkáját is folytatva publikál. Ezekben az években írja meg Erdey-Grúz Tiborral együtt a "Fizikai Kémiai Praktikum" c. könyvét, mely számos kiadást ért meg, vegyészgenerációk tanulták, használták /2/.

Amikor 1948-ban kinevezték a Budapesti Műszaki Egyetemre, itt még tart az újjáépítés, és a tanszék munkája egyre szaporodik: nő a hallgatói létszám, szakérettségizett, külföldi és esti hallgatók kezdik el a tanulást. Növekszik a tanszék dolgozóinak létszáma, bővül a területe.

Proszt professzor egyik legértékesebb munkája a Lengyel Béla és Szarvas Pál professzorokkal közösen írt "Általános és Szervetlen Kémia" című tankönyve, melybe sikerrel építette be a legújabb tudományos eredményeket is /3/.

A szervetlen kémiai gyakorlati oktatás is teljesen újjáalakult. A minőségi kémiai elemzést bővítette: szervetlen kémiai preparátumok készítésével, majd alapvető fizikai-kémiai mérésekkel is. Így új szemléletet, valóban az általános és szervetlen kémiai szemléletet megalapozó gyakorlati tudást adott az elsőéves hallgatóknak. Vezetésével az 1963—64. tanévben megindult a tanszéken a korróziós szakmérnökképzés is.

Tudományos munkássága sokrétű oktatási munkája közben sem szünetelt, sőt, ezekben az években több tudományos területen is ért el komoly eredményeket. Kutatói tevékenysége három nagy területet ölel fel. Szívéhez legkö-

zelebb talán mindvégig a már Buchböck professzor intézetében megkezdett elektrokémiai kutatások álltak. Ezen belül jelentős eredményeket ért el a polarográfia és a coulombmetria területén. Ezeket számos cikkben publikálta. Megírta "Polarográfia" című monográfiáját is, mely ezen a területen az egyetlen magyar nyelvű összefoglaló kiadvány /4/. Nagy jelentőségűek elméleti jellegű elektrokémiai kutatásai is.

Másik kutatási témaköre a szilíciumorganikus vegyületek elméleti vizsgálata és azok ipari előállítására és hasznosítására. Legjelentősebb eredményei ezen a területen születtek. Két munkatársával, Lipovetz Ivánnal és Nagy Józseffel együtt munkásságáért Kossuth-díjat kapott 1953-ban /5/.

Harmadik kutatási témája a folyadék-gőz állapot vizsgálatára volt. Nemcsak kísérleti munkák készültek, hanem elvégezte munkatársaival a különböző fizikai tulajdonságok numerikus értékének korrelációs számítását is.

A Magyar Tudományos Akadémia dr. Proszt Jánost 1956-ban levelező tagjai közé választotta. 1962-ben tudományos és oktató munkásságáért a Munka Érdemrenddel tüntették ki.

1963-ban kapta meg aranydiplomáját. Ugyanebben az évben ment nyugdíjba. Ezt követően is bejárta és dolgozott a tanszéken, részt vett a Magyar Tudományos Akadémia, a Magyar Kémikusok Egyesületének munkájában, valamint a Várpalotán létesült Magyar Kémiai Múzeum megalapításában is.

Súlyos szívbetegség következtében rövid szenvedés után 1968. június 5-én halt meg. Vele az utolsó polihistorok egyike, a Vegyészkar egyik meghatározó személyisége távozott el /6/.

Nagy József professzor (1963—)

Dr. Nagy József (1926—) a BME Vegyészmérnöki Karán 1952-ben szerzett vegyészmérnöki oklevelet. Már egyetemi hallgató korában részt vett a Szervetlen Kémia Tanszéken folyó szilíciumorganikus monomer vegyületek és polimerek ipari előállításával kapcsolatos kutatómunkában, melynek eredményeként Proszt Jánossal és Lipovetz Ivánnal együtt 1953-ban Kossuth-díjban részesült.

Tudományos kutatási területe a szilíciumorganikus vegyületek kötés- és molekulaszervezetének vizsgálata, valamint a hazai szilikongyártás technológiai bázisának kialakítása volt.

1961-ben szerezte meg a kandidátusi fokozatot, majd a szilíciumorganikus vegyületek kötészervezeti vizsgálata területén végzett munkáinak összefoglalásaként 1984-ben a kémiai tudomány doktora címet. 1991-ben munkássága elismeréseként Eötvös-díjban részesült.

Nagy József vezetése alatt a Szervetlen Kémia Tanszék hagyományainak és jellegének megfelelően a tudományos kutatás és a műszaki technológiai munka a következő tématerületeket foglalja magában:

— Elemorganikus vegyületek és szilíciumorganikus polimerek előállítása, fizikai-kémiai vizsgálata és hazailag megvalósítható polimer gyártási technológiák kidolgozása.

— Szervetlen vegyületek, fémkomplexek termoanalitikai vizsgálata, szilíciumorganikus polimerek stabilitásának vizsgálata, ill. termikus degradációjának kinetikai értelmezése.

— Fémek felületi állapotának vizsgálata elsősorban a fémek korróziós viselkedésének szempontjából. A korrózióvédelem különböző módszereinek vizsgálata (pl. bevonatok, inhibitorok).

A témák kutatásának fontosabb vonatkozásait az alábbiakban foglalhatjuk össze.

Az elemorganikus vegyületek kutatása 1950-ben kezdődött el a tanszéken. Elsősorban szerves szilíciumvegyületek előállítása, szerkezetvizsgálata a cél, a szervetlen kémiai kötések kvantumkémiai értelmezése, továbbá új anyagok (pl. nagy hőállóságú polimerek) előállítása, a szilikon polimerek felhasználhatóságának, alkalmazási lehetőségeinek felderítése.

A preparatív csoport külföldi egyetemekkel (Graz, Karlsruhe) együttműködve különböző kémiai kötések kvantumkémiai értelmezésére alkalmas szilíciumorganikus modellvegyületek előállítását végezte el. A modellvegyületek fizikai-kémiai vizsgálatát és a szükséges kvantumkémiai számításokat az elméleti csoport végzi széles körű hazai és nemzetközi együttműködés keretében.

Az így előállított modellvegyületek tanulmányozása során lehetővé vált a szilícium különböző kötéseinek felderítése különböző szilíciumorganikus monomer vegyületekben, lineáris és ciklikus oligoszilánokban és sziloxánokban.

Az elméleti kutatásoknak új lendületet adott a tanszéken 1985-ben az elméleti csoport keretében a fotoelektron spektroszkópos kutatócsoport megalakulása. A készülék a csoport saját tervei szerint épült saját kivitelezésben — azóta is egyetlen Magyarországon —, teljesítménye, paraméterei versenyképesek más külföldi készülékekéivel /7/. E témakörben számos eredmény született és a kutatások tekintélyes része nemzetközi kooperációban történik. Többek között a következő vegyületek fotoelektron spektroszkópiai vizsgálatát végeztük el: trimetilszilil szubsztituált aromás vegyületek, ciklikus és lineáris poliszilánok, pszeudohalogenidek, foszfor-, kén-, bórtartalmú heterociklusok stb.

A tanszék az elméleti kutatások mellett fontos szerepet töltött be a hazai szilikongyártás nyersanyagbázisának és gyártási koncepciójának felderítésében és kidolgozásában, valamint a szilikontermékek hazai alkalmazásának elterjesztésében.

A tanszéken kidolgozott és szabadalmaztatott katalitikus polikondenzációs eljárás szerint /8/ folyik 1986 óta a Finomvegyszer Szövetkezetben kb. 50 t/év mennyiségben a szilikon polimerek előállítása.

A kondenzációs folyamatok kinetikai vizsgálata, egy-, ill. kétkomponensű, szobahőmérsékleten vulkanizálódó szilikongumi termékek összetételének optimalizálása, katalizátorainak kiválasztása és e rendszerek hazai gyártásának megindulása a szövetkezetnél szintén a tanszék közreműködésével folyt. A közös munka keretében gyártásra előkészített technológiai fázisban van a melegen vulkanizálódó szilikongumi polimerek és előkeverékek hazai előállítása is.

További technológiai kísérletek folynak az addíciósan térhálósítható szilikongumi termékek előállításával kapcsolatban is.

A tanszék aktív részt vállalt a szilikontermékek alkalmazási lehetőségeinek kutatásában és elterjesztésében az ipari gyakorlatban (elektromosan vezető szilikongumi-féleségek kidolgozása, szilikongumból készíthető táynyerszigetelők gyártási feltételeinek kidolgozása, biológiailag aktív szilíciumorganikus vegyületek kutatása, bőrön keresztüli hatóanyag felszívódását biztosító gyógyszerforma típusainak előállítása, szilikonalapú gyógyászati segédeszközök és implantátumok gyártási technológiájának kidolgozása).

A tanszék a hazai műemlékvédelem céljait szem előtt tartva széles körű vizsgálatokat végzett szilikonalapú épület-hidrofóbizálószeresek hazai mészkö-típusokra történő alkalmazási lehetőségeire vonatkozóan.

A tanszék már jó néhány éve jó műszaki kapcsolatot tartott fenn a nyugatnémet Wacker Chemie GmbH szilikongyártó céggel. Egy 1983-ban aláírt tudományos együttműködési szerződés ezt a kapcsolatot szorosabbra fűzte /9/. A cég számára különböző technológiai kutatásokat és vizsgálatokat végzünk, ugyanakkor az együttműködés révén hozzájutottunk a legújabb technológiai ismeretekhez és alkalmazási lehetőségekhez, amelyeket idehaza gyorsan fel lehetett használni.

A tanszéken 1973-ban termoanalitikai csoport is alakult. Kutatási témáik szervetlen anyagok termikus viselkedésének tanulmányozása, fémkomplexek stabilitásának vizsgálata, szervetlen polimerek hőstabilitásának izoterm vizsgálata, valamint termikus degradációjának kinetikai értelmezése. A csoport

1. táblázat

A BME Szervetlen Kémia Tanszék tudományos tevékenysége

	1950—60	1961—70	1971—80	1981—90
Magyar nyelvű publikációk	47	33	61	86
Idegen nyelvű publikációk	34	94	164	161
Könyvek	4	4	6	4
Szabadalmak	17	7	4	17
Disszertációk	4	12	42	30
Előadások*		58	273	336

*1963-tól van nyilvántartva.

munkája a tanszék szilikonkémiai és korróziós kutatásaihoz is szervesen illeszkedik és fontos információkat nyújt.

A Proszt János professzor idejében kialakult elektrokémiai kutatások a tanszéken folyó fémkorróziós vizsgálatok alapjául szolgáltak. A kutatások célja szilárd testek felületi állapotának vizsgálata elektrokémiai módszerekkel, elsősorban fémek (Fe, Al) korróziós viselkedése szempontjából. Hangsúlyt kapott az utóbbi időben a korróziós inhibitorok kutatása, valamint különböző korrózióvédő bevonatok vizsgálata is. E kutatási téma szorosan kapcsolódik a tanszék szervezésében folyó korróziós szakmérnöki oktatáshoz is.

Befejezésül az 1. táblázatban ismertetjük a tanszék tudományos tevékenységét jellemző legfontosabb adatokat /10/.

Összefoglalás

A Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémia Tanszékét 1921-ben alapították. Munkánkban bemutatjuk a tanszék történetét, fejlődését és tudományos eredményeit.

Summary

The Department of Inorganic Chemistry at the Technical University of Budapest was established in 1921. The present work includes its history, development and scientific results.

Irodalom

1. **Nagy, J., Lipovetz, I., Pálossy, K., Gresz, S.:** Hundred Years of the Faculty of Chemical Engineering, Technical University Budapest 1871—1971. Proc. Faculty Chem. Eng., Techn. Univ., Budapest, 1972. p. 149.
2. **Erdey-Grúz T., Proszt J.:** Fizikai kémiai praktikum. Sopron, 1934. p. 229. 12. kiadás: Budapest, Tankönyvkiadó, 1979. p. 485.
3. **Lengyel B., Proszt J., Szarvas P.:** Általános és szervetlen kémia. Budapest, Tankönyvkiadó, 1954. p. 807. 6. kiadás: Budapest, Tankönyvkiadó, 1971. p. 984.
4. **Proszt J., Győrbíró K., Cieleuszky V.:** Polarográfia. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1964. p. 528.
5. Magy. Kém. Lapja 8, 130 (1953).
6. **Szabadváry, F.:** Period. Polytechn. Chem. Eng. 13, 287 (1969).
- 7., **Veszprémi I., Zsombok Gy.:** Magy. Kém. Folyóirat 92, 39 (1986).
8. **Nagy J., Pálossy L., Zimonyi E., Dubovszky I., Farkas J., Szatmári E., Takács P.:** Magy. Szab. 193.878 (1983).
9. **Hencsei P., Zimonyi E.:** Műszaki Élet 38 (2), 5 (1983).
10. Scientific Activity of Department for Inorganic Chemistry, Technical University, Budapest 1950—1975, 1975—80, 1980—87. Edited by Hencsey, P., Budapest, BME, 1975, p. 56, 1981, p. 33, 1988, p. 81.

A SZERVETLEN KÉMIA TANSZÉK OKTATÁSI TEVÉKENYSÉGE

RÉFFY JÓZSEF

(Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémia Tanszék)

A Szervetlen Kémia Tanszék fennállása óta oktatja a Vegyészmérnöki Karon elsőévesek részére az "Általános és Szervetlen Kémia" tárgyat. A tanszék oktatási profilja az idők folyamán fokozatosan bővült olyan új tárgyakkal, amelyek nem minden hallgató számára kötelezőek. Legfontosabb feladatunk azonban változatlanul az "Általános és Szervetlen Kémia" oktatása. Az általános kémia nem különálló tudományterület, a tárgy ezen részének keretében ismertetjük meg az egyetemre belépő hallgatókat a kémia legfontosabb, alapvető törvényszerűségeivel, megalapozzuk a későbbi szaktárgyakat, felvillantjuk a hallgatók előtt azokat a szakterületeket, amelyekről a későbbiek során részletesebb ismereteket hallanak. Emellett fontos célunk, hogy a különböző középiskolákból, az ország különböző részeiből felvételt nyert, megglehetősen heterogén kémiai alapismeretekkel rendelkező fiatalokat egy szintre hozzuk.

A tárgyhoz kapcsolódik az első félévben kémiai számítási gyakorlat és az első és második félévben laboratóriumi gyakorlat. Az évtizedek során a heti óraszámok fokozatosan csökkenő tendenciát mutattak a Műszaki Egyetemen, új tárgyak léptek be, így az általános és szervetlen kémia oktatása egyre kisebb óraszámokban történik. Jelenleg az első félévben heti 3 óra előadást, 2 óra számítási gyakorlatot és 8 óra laboratóriumi gyakorlatot, a második félévben heti 2 óra előadást és 7 óra laboratóriumi gyakorlatot tartunk a nappali tagozatos hallgatók számára. Az évről évre csökkenő létszámokkal induló esti tagozaton mindkét félévben heti 4 óra előadás, az első félévben 2 óra számítási gyakorlat, 5 óra laboratóriumi gyakorlat, a második félévben heti 4 óra laboratóriumi gyakorlat áll rendelkezésünkre a tárgy oktatásához.

Az általános kémia logikus építkezése azt kívánná meg, hogy a hallgatókat először az egyszerű és összetett anyagok építőköveivel, az atomokkal és molekulákkal, az ezekből kialakuló halmazok törvényszerűségeivel ismertessük meg. Praktikus okokból azonban el kellett térnünk ettől a tárgyalási módtól (bár néhány éven át kísérletet tettünk erre). Feltétlenül szükségesnek bizonyult ugyanis az, hogy a laboratóriumi gyakorlatokon végzett feladatokhoz, a

számítási gyakorlathoz a legszükségesebb elméleti alapokat megadjuk az előadásokon, és ez azt igényli, hogy az előadások első részében a halmazállapottal, halmazállapot-változásokkal, a sztöchiometria alapjaival, az oldatok és elegyek törvényeivel, a termokémia, kémiai egyensúly, elektrokémia alapvető összefüggéseivel ismertessük meg a hallgatókat. Már az anyag első részében összefoglaljuk a fontosabb intenzív és extenzív állapothatározókat, és egységes szemlélet alakulhat ki a hallgatókban, ha a fizikai folyamatok és kémiai reakciók hajtóerejeként ismerik fel a megfelelő intenzív állapot-határozó inhomogenitását.

Az anyagszerkezeti fejezetek azért különösen fontosak, mert más tárgy keretében a képzés első fokozatában nem kapnak a hallgatók több ismeretet ezen témakörrel kapcsolatban, a második fokozatban a fizikai kémiának szerkezetvizsgáló módszerekkel foglalkozó része és a kvantumkémia is erre az ismeretanyagra épít.

A szerves kémia tárgyalása során először az elemek tulajdonságait foglaljuk össze, természetesen a periódusos rendszer felépítését követve: egy-egy oszlop elemeinél rendre áttekintjük a fizikai tulajdonságokat, halmazszerkezeteket, kémiai tulajdonságokat, előfordulást, előállítást, alkalmazásokat. Különös figyelmet fordítunk az általános kémiában tanultak felhasználására a szerves kémia jelenségeinek értelmezéséhez, a műszaki gondolkodásmód fejlesztésére, a környezetvédelmi szempontok hangsúlyozására, a figyelem felkeltésére az új tulajdonságú anyagok, az anyagtudomány fontosságát illetően. A vegyületek kémiáját a vegyületet alkotó elemek funkcionálitása alapján rendszerezzük, kezdve a monofunkciós elemek (hidrogén, halogének) vegyületeivel és lezárva a sort a nitridekkel és karbidokkal. Az oxidok ismertetésénél térünk ki az anyag szinte legnagyobb terjedelmű részére, az oxosavak és sóik tulajdonságainak tárgyalására. Egy vegyületcsaládon belül felhívjuk a figyelmet a parciális töltéshányad alapján adódó csoportosítási lehetőségekre, a vegyületekben kialakuló kötések kovalens, fémes és ionos jellegének változásaira, ugyanezt a célt szolgálja a kötésben lévő atomok elektronegativitásának összege, illetve különbsége segítségével a vegyületek elhelyezése az úgynevezett háromszögdiagramban.

Az általános kémiához kapcsolódik a kémiai számítási gyakorlat, amelynek követelményrendszere okozza a vegyészmérnök-hallgatók számára az első komoly megpróbáltatást. Az anyag lényeges fejezetei: koncentrációsámítás, gáztörvények alkalmazása, redoxi folyamatok reakcióegyenleteihez tartozó sztöchiometriai együtthatók megállapítása oxidációs szám-változás alapján, az IUPAC nevezéktan gyakorlása, sztöchiometriai példák, kémiai egyensúly-számítások

(ezen belül elektrolit-egyensúlyokkal, pH-számítással, gáz- és folyadékegyensúlyokkal, oldhatósági szorzattal kapcsolatos feladatok), elektrokémiai számítások. A számítási gyakorlathoz tartozó jegyzet szerkesztésénél figyelembe vettük, hogy a gyakorlati foglalkozásokon nincs lehetőség minden példatípus részletes áttekintésére, ezért nagyszámú kidolgozott feladatot iktattunk be. A fejezetek elején rövid összefoglalást adtunk a téma fontosabb elméleti alapfogalmairól, összefüggéseiről; arra törekedtünk, hogy a jegyzet tartalmazza az önálló tanuláshoz, feladatmegoldáshoz szükséges ismereteket. Ahol didaktikailag helyesnek tűnt, az elméleti bevezető szervesen összefonódik a típuspéldák megoldásával. A jegyzet utolsó fejezete nem hagyományos értelemben vett számítási feladatokat tartalmaz, hanem az előadási anyagnak az atomok és molekulák szerkezetét ismertető részével kapcsolatban vet fel kérdéseket, elméleti jellegű feladatokat. Ebben a fejezetben célszerűnek tartottuk minden feladat megoldását közölni. A számítási gyakorlatokat rendkívül fontosnak tartjuk a hallgató kvantitatív kémiai szemléletének kialakításában, önálló gondolkodásának fejlesztésében.

A laboratóriumi gyakorlatok során az első félévben a hallgatók az alapvető laboratóriumi műveletekkel ismerkednek meg, fokozatosan nehezedő műveleteket gyakoroltató preparátumokat állítanak elő, amelyek magukban foglalják csapadékos preparátum elkészítését, fő műveleti lépésként fémoldáson, izzításon, gázfejlesztésen, komplexképződésen alapuló preparatív eljárás véghezvitelét, levegőre érzékeny anyag egyszerű előállítását, elektrokémiai preparátumot. Alapvető mérési feladatokat is végeznek a hallgatók részben az elméleti anyag gyakorlati alkalmazhatóságának szemléltetése és az elmélet mélyebb megértése céljából, részben pedig a hallgatók manuális készségének fejlesztésére, a legegyszerűbb fizikai és kémiai jellemzők mérésének begyakorlására. Az elvégzendő mérések között szerepel többek között a tömegmérés, sűrűségmérés piknométerrel, Mohr-Westphal mérleggel, gőzsűrűségmérésen, illetve fagyáspontcsökkenésen, forráspont-emelkedésen alapuló moláris tömeg meghatározás, olvadáspont és forráspont mérése, kolorimetriás pH-mérés. Minthogy a laboratórium légkörével, a laboratóriumi eszközökkel ismerkedő elsőéves hallgatókkal foglalkozunk, sikertelen preparátum, mérés két alkalommal is megismételhető. Fontos mozzanatnak tartjuk a laboratóriumi gyakorlat programjában, hogy 3-4 alkalommal a félév során a hallgatók kb. 2 órás időtartamban üvegtechnikai gyakorlaton vesznek részt. Két szóbeli beszámolón (digeren) szerzett érdemjegy egészíti ki a hallgatóról alkotott képet.

A második féléves laboratóriumi gyakorlat elsődleges célja a szervetlen kémiai anyagismeret elsajátíttatása a hallgatókkal. Az elvégzendő reakciók

mélyebb megértését, a közöttük lévő hasonlóságok, különbözőségek megfigyelését és megjegyzését elősegítik az elemek és vegyületek tulajdonságainak a periódusos rendszerből következő tendenciái. A feladatok az anyagok színére, külső megjelenésére, oldhatóságára vonatkozó megfigyeléseket is magukban foglalnak és a vizes oldatban képződő ionok kémiai reakcióinak a tanulmányozására adnak lehetőséget. A gyakorlathoz tartozó jegyzetben a periódusos rendszer egy-egy családjával kapcsolatos fejezet előtti általános kérdések és a fejezetet lezáró összefoglaló kérdések a kísérleti munka jobb megértését, az észlelések értelmes feldolgozását segítik elő. A hallgató munkájának ellenőrzése — jobb lehetőség híján — elemzési feladatok kiadásával történik, de ezen feladatok jelentős részben egyetlen anyag külső megjelenése és jellemző reakciói alapján történő felismerését jelentik. Korlátozott számban adunk ki összetettebb elemzéseket is, az anyagok azonosítása ebben az esetben megköveteli a szulfidok oldhatóságán alapuló kationosztályok és elválasztási lehetőségek ismeretét és az anionosztályok jellemző reakcióinak és az egyes ionok kimutatására alkalmas legfontosabb analitikai reakcióknak az elvégzését.

Fontosnak tartjuk, hogy a hallgatóknak már elsőéves korukban is alkalmuk legyen saját elképzeléseik szerinti önálló munkára, egyéni kezdeményezéseik megvalósítására. Így például a második féléves laboratóriumi gyakorlat során kb. egy labornap terjedelemben választhatnak maguknak "kedvenc reakcióim" címmel olyan témát, amelynek keretében több labornapra szétosztva egy-egy reakciósort, jelenséget saját elképzeléseik, irodalomból vett ismeretek alapján részletesebben tanulmányozhatnak, eredményeikről beszámolnak az utolsó labornapon a hallgatók egy csoportja és egy oktató jelenlétében.

Az elsőévesek számára a tárgy követelményrendszerének teljesítése — az adott félévben futó többi tárgy követelményeivel együtt — jelentős szellemi teljesítményt, a kezdeti sikertelenségek elviselésének képességét igényli. A múlt tanévtől kezdődően felvételi rendszerünk több eleme megváltozott, a hallgatók egy része felvételi nélkül, középiskolában elért eredményei alapján kerül karunkra. Nagyobb létszámú évfolyamokat indítunk azon elvet szem előtt tartva, hogy nem a legjobb módszer egyetlen felvételin mutatott teljesítmény alapján (amikor a jelentkezőt a nagy felelősség terhe is nyomasztja) eldönteni, hogy kiből lesz jó vegyészmérnök, hanem minél több fiatal számára biztosítani szeretnénk az egyetemen való megmérettetés lehetőségét. A beválasztáson alapuló szelekciónál mindig hangsúlyozzuk, hogy nem tudatos rostálásról van szó, nem emeltük a követelményeinket a korábbi évekhez képest, de nem is kívánjuk leszállítani azokat. A felvételi nélküli bejutás lehetősége,

valamint az orvosegyetemre jelentkezők átirányítási kérelmének elfogadása (ami szintén új momentum felvételi folyamatunkban) azzal jár együtt, hogy sok olyan hallgató kezd el egyetemi tanulmányait, akinek nincs igazi elhivatottsága a pálya iránt, aki nem tudja egyértelműen felmérni, hogy érdeklődési köre egybeesik-e az itt elsajátítandó ismeretekkel. Ezért közülük többen hajlamosak arra, hogy a kezdeti nehézségektől visszariadva hamar feladják a küzdelmet (az elmúlt tanév első félévének a végére a felvettek közelítőleg 40%-a kért évhalasztást vagy jutott az évismétlők sorsára). Felelősségteljes feladatunk, hogy minél több érdekes színfolt felvillantásával, a mérnökökre váró izgalmas feladatok jelzésével a hallgatókkal megkedveltessük a kémiát, elmélyítsük bennük a mérnöki hivatást, kezdeti nehézségeiken próbáljuk átsegíteni őket.

A felsőévesek oktatásában is több tárgy előadásával veszünk részt. A "Válogatott fejezetek a szervetlen kémiából" egy féléves, heti 2 órás tárgy az úgynevezett kritériumtárgyak között szerepel. A jelenlegi kétlépcsős oktatási rendszerünkben a hallgatóknak a 2. és 3. évben legalább öt kritériumtárgyat kell (a kritériumtárgyak mintegy 30 tárgyat magában foglaló halmazából választva) sikeresen teljesíteni ahhoz, hogy felvételt nyerjenek a képzés második fokozatába. Négy tantárgycsomag mindegyikéből legalább 1 tárgyat kell felvenni. A "Válogatott fejezetek a szervetlen kémiából" tárgy a kémiai jellegű tárgyak csomagjába tartozik. A hallgatók érdeklődése a tárgy iránt változó. A kritériumtárgy-rendszer bevezetése óta a hallgatóknak általában 25-50%-a választja ezt a tárgyat másod- vagy harmadéves korában. A tárgy egy-egy témakörének előadására külső szakembereket is fel szoktunk kérni; pl. az elektrondiffrakciós, röntgendiffrakciós vizsgálatok, valamint a koordinációs kémia érdekesebb részeinek ismertetésére hívtunk meg az eddigiekben egy-egy neves kutatót.

A szerves és biológiai vegyipari szakon a második fokozatban tanulmányaikat folytató hallgatók számára negyedévben kötelező tárgy a tanszék által előadott "Kvantumkémia". Az egy féléves, heti 2 órás tárgy keretében — amelyhez korábban heti 1 óra tantermi gyakorlat is tartozott — csak a kvantumkémia alapfogalmainak ismertetésére és annak illusztrálására van mód, hogyan segítik a gyakorló kémikust a kvantumkémiai számítások eredményei pl. a kísérleti spektroszkópiai módszerekkel nyert adatok értelmezésében, a molekulageometria, konformációs kérdések eldöntésében, a kémiai kötősszerkezet vizsgálatában, kémiai reakciók mechanizmusának felderítésében, reakciókinetikai és termodinamikai mennyiségek számításában. A matematikában nem felsőfokon jártas hallgatók oktatásában fontos szempont, hogy ne a kvantumkémia

matematikai apparátusának megismerése okozza a legnagyobb problémát a hallgatók számára, és ne kedvetlenedjenek el a matematikai nehézségek láttán. A vizsgán az egyik feladat adott program felhasználásával egy vegyületre szemiempirikus kvantumkémiai számítás, vagy esetleg a már elavultnak számító, de a hallgató számára jól áttekinthető, didaktikus Hückel-számítás elvégzése, a nyert adatok értelmezése.

A negyed- és ötödéves hallgatók a jelenlegi oktatási rendszerben fél-évente két választható tárgy felvételére kötelezettek (a jelenlegi rendszert azért célszerű hangsúlyozni, mert a karon új tantervi koncepció kidolgozása van folyamatban). A választható kötelező tárgyak halmazában nagy súllyal szerepelnek az ágazati képzéshez szorosan kapcsolódó és az ágazati képzést szervesen kiegészítő tárgyak, de szép számmal szerepelnek általános ismereteket adó meghirdetett tárgyak is. A tanszék jelenleg 4 ilyen tárgyat gondoz: Az elméleti szervetlen kémia alapjai, Elemorganikus vegyületek, Szervetlen polimerek, valamint a Korrózióvédelem tárgyakat. A választható kötelező tárgyak nagy száma miatt az általunk meghirdetett tárgyak iránt nem minden évben van érdeklődés, és általában kis létszámú csoportok oktatását jelenti ezen tárgyak előadása.

A tanszéknek a vegyész-mérnökképzés időbeli elrendezésében önként adódó korai szerepe, vagyis az a tény, hogy minden elsőéves hallgató ezzel a szaktárggyal kerül először kapcsolatba, lehetővé teszi, hogy magunkhoz vonzzuk a tehetséges és szorgalmas hallgatók egy részét, bevonjuk őket tudományos diákköri tevékenységbe. A tanszék hagyományosan jelentős szerepet vállal ezen a területen, a minden évben megrendezésre kerülő kari diákköri konferencián rendszeresen értékes díjakat nyernek a nálunk dolgozó hallgatók, és több I. helyezés fűződik országos TDK konferenciákra is a tanszéken diákköri munkát végző hallgatókhoz. A karon a legtehetségesebb hallgatók képességeinek minél teljesebb kibontakoztatása érdekében 10 évvel ezelőtt bevezettük a negyedévtől kezdődően az egyéni tanterv szerinti képzés lehetőségét. A harmadéves hallgatók és választott témavezetőjük közösen pályázhatnak ilyen jellegű képzésre; a témát, a hallgató előéletét és a témavezető kutatói (és oktatói) képességeit együttesen figyelembe véve a Kari Tanács dönt arról, hogy a benyújtott pályázatok alapján elkezdhető-e egy egyéni tanterv. Az egyéni tantervű hallgatók tehát egy tanszékhez szorosan kapcsolódva részt vesznek egy-egy kutatási részfeladat megoldásában. A téma átfogóbbá tétele érdekében törekszünk arra, hogy más tanszékek által adott lehetőségeket is igénybe vegyünk, tehát kihasználjuk a hallgató tevékenységén keresztül a tanszékek közötti együttműködési lehetőségeket, és alkalom nyílik arra is, hogy

a kiemelkedő hallgató hosszabb-rövidebb időszakot valamilyen kutatóintézetben töltsön. Az egyéni tantervű képzés eddigi rövid történetében jelenleg a negyedik egyéni tanterves hallgató dolgozik a tanszéken.

Minden tanévben 2-3 hallgató a tanszéken készíti el az üzemmérnöki fokozatot lezáró szakdolgozatát és átlagosan ennyi hallgató végzi diplomamunkáját nálunk.

Megemlítendő, hogy a Budapesti Műszaki Egyetem minden karán, így a Vegyészmérnöki Karon is folyik angol nyelvű képzés külföldi hallgatók számára. A magyar hallgatók számára kötelező tárgyak mindegyikét angol nyelven is előadjuk, illetve angol nyelvű a kapcsolódó tantermi és laboratóriumi gyakorlat is. Az elsőéves magyar hallgatóknak is biztosítjuk évek óta — természetesen szabad választás alapján — azt, hogy angol nyelvű kémiai számítási gyakorlatokon vehessenek részt, illetve az angol nyelvű előadásokat a magyar hallgatók is látogathatják.

Oktatási tevékenységünket kiegészíti a tanszék szervezésében folyó, de külső szakembereket is az oktatásba bekapcsoló korróziós szakmérnök-képzés. Eddig 9 évfolyamon 202 szakmérnök végzett, közülük 40 szerzett a képzést lezáró szakdolgozati munka folytatásaként doktori fokozatot. A képzés 4 féléves, félévenként 144 órában, ennek kb. egyharmada laboratóriumi gyakorlat.

Az ismertetett oktatási feladatokat a tanszék 15 oktatója és 5 kutatója látja el. Az oktatást nem lezárt ismeretanyag átadásának, rutinszerű feladatnak tekintjük, folyamatosan próbáljuk felfrissíteni a közölt anyagot, gondolkodunk oktatási módszereink fejlesztésén, hatékonyabbá tételén. A hallgatók számára az ismeretanyag elsajátítását megkönnyítik a tanszék oktatói által írt jegyzetek. Ezek egy része nem elég friss keletű, de nem is törekszünk arra, hogy a ténylegesen oktatott ismeretek teljes átfedésben legyenek a jegyzetekben összefoglalt anyaggal. A kar új tantervének kialakítása azzal a következménnyel jár, hogy a tanszék előtt újszerű, izgalmas feladatok is állnak, amelyekre folyamatosan felkészülünk.

Összefoglalás

A tanszék legfontosabb oktatási feladata az elsőéves hallgatók számára az általános és szerves kémiai ismeretek előadása, a kapcsolódó kémiai számítási gyakorlatok és laboratóriumi gyakorlatok megtartása. Az egyetemre bekerülő hallgatók megismertetése a legfontosabb kémiai törvényszerűségekkel, a törekvés a mérnöki-műszaki gondolkodásmód kialakítására és fejlesztésére nagy felelősséget jelent, és oktatási módszereink állandó megújítását igényli. A képzés második fokozatán a tanszék a kvantumkémiai alapokat adja meg a hallgatóknak. Ezenkívül részt veszünk a kritériumtárgyak, a választható kötelező tárgyak oktatásában és a külföldi hallgatók számára szervezett angol nyelvű képzésben is.

Summary

A information is given about the subjects lectured by the department for chemical engineering students. The most important task of the department is to lecture general and inorganic chemistry for first year students and to run the related seminars on chemical calculations, and laboratory practice. In the second level of tuition the department is responsible of quantum chemistry subject. Besides, the department offers some criterion and elective subjects for the students and participates in English language course at the Chemical Engineering Faculty.

A FOTOELEKTRONSPEKTROSKÓPIA ELEMORGANIKUS VEGYÜLETEK
SZERKEZETKUTATÁSÁBAN

NYULÁSZI LÁSZLÓ, PASINSZKI TIBOR, RÉFFY JÓZSEF,
VESZPRÉMI TAMÁS, ZSOMBOK GYÖRGY

(Budapesti Műszaki Egyetem Szeretlen Kémia Tanszék)

A BME Szeretlen Kémia Tanszékén kb. 30 évvel ezelőtt Nagy József professzor vezetésével kezdtek el foglalkozni molekulaszervezet-kutatással és kémiai szerkezetvizsgálatokkal. A 60-as, 70-es években számos kiemelkedő eredmény látott napvilágot a dielektrometria és az UV-spektroszkópia területén. Ez utóbbi területen a Tanszék mind a mai napig országosan ismert és elismert. A 60-as évek közepétől új kutatási irányvonalat jelentettek a kvantumkémiai számítások, előbb az empirikus Hückel-módszerrel, később, a Műegyetem számítástechnikai bázisának a fejlődésével együtt félempirikus, majd ab-initio módszerekkel.

1983 óta a Molekulaszervezeti Kutatócsoport fő kutatási területe az UV fotoelektronspektroszkópiával fonódott össze. Abban az időben kezdtünk hozzá egy UV fotoelektronspektrométer tervezéséhez, majd a debreceni ATOMKI munkatársaival együtt 1985-re megépítettük az első magyarországi UV fotoelektronspektrométert. Eredményeinkkel párhuzamosan nemzetközi kapcsolataink és munkánk elismerése is együtt nőtt. Ma már számos kutatócsoporttal szoros az együttműködésünk, mely közös projektekben és a sikeres befejezés után közös publikációkban mutatkozik meg.

Kutatási területünk a közepes méretű elemorganikus vegyületek molekulaszerkezetének a tanulmányozása. A Tanszék hagyományaiból adódóan először főként szilíciumorganikus molekulákat vizsgáltunk, de mára vizsgálódásaink körét a heteroatomok szempontjából a periódusos rendszer alábbi szegmensével jellemezhetjük:

C	N	
Si	P	S
	As	Se

A kört a jövőben tovább szeretnénk bővíteni, elsősorban germánium- és órganikus vegyületekkel.

Természetesen a vizsgált vegyületeket nem lehet egyértelműen csupán a heteroatom szempontjából osztályozni, már csak azért sem, mert egyszerre több, különböző heteroatomot is tartalmazhatnak.

Jelen dolgozatban — tanszékünk fennállásának 70. évfordulója alkalmából — közel egy évtizedes kutatási tevékenységünk eredményeiből mutatunk be egy rövid válogatást. Néhány példa kapcsán azt szeretnénk illusztrálni, hogy a fotoelektronspektroszkópia segítséget nyújthat egymástól nagyon különböző fizikai-kémiai feladatok megoldásában. Eredményeink részletesen az /1—36/ közleményekben találhatók.

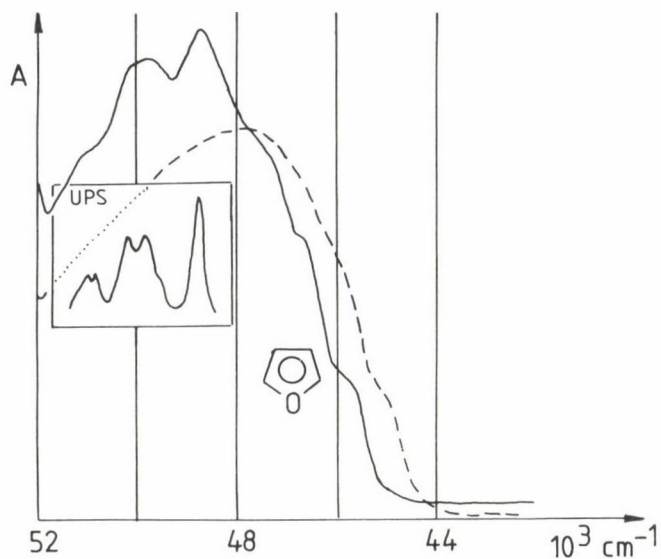
Az első példa azt illusztrálja, hogy a fotoelektronspektroszkópia hogyan segít UV elektronátmenetek interpretálásában. A második példában a módszer alkalmazhatóságát mutatjuk be szerves kémiai reakciók mechanizmusának felderítéséhez. Szilil-pseudohalogenidek térszerkezetét tárgyaljuk a harmadik példában, míg az utolsó téma heteroatomot tartalmazó ciklikus vegyületek aromaticitási kérdéseit tárgyalja.

1. Rydberg-átmenetek és a fotoelektronspektrum

Öttagú heteroaromás rendszerek elektrongerjesztési spektrumát kutatócsoportunk már régóta vizsgálja. A gerjesztett állapotok energia-sorrendjének vizsgálatát az teszi érdekessé, hogy e vegyületcsalád fotoizomerizációs reakciójának mechanizmusa még mind a mai napig nem tisztázott kellőképpen /15, 20/.

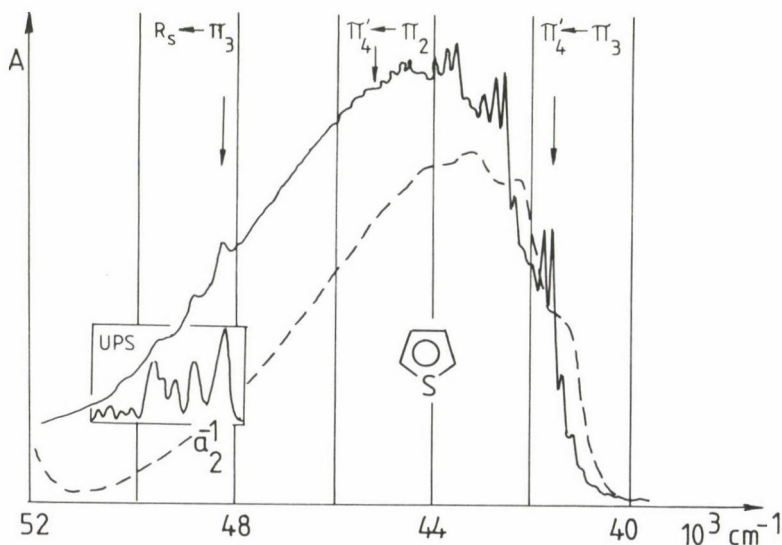
A problémát igen bonyolulttá teszi a — vizsgálataink tárgyát képező — közeli ultraibolya tartományban található átmenetek nagy száma. A Rydberg-átmenetek hozzárendelését azonban jelentősen megkönnyíti, ha az alábbi kritériumokat alkalmazzák: (i) Ezen átmenetekhez rendelhető sávok a gőzspektrumon megjelennek, de az oldatspektrumon nem láthatók. (ii) Tekintettel az ion és a Rydberg-állapotok hasonlóságára, a Rydberg-állapotok rezgési frekvenciái és az átmenethez tartozó Franck—Condon-faktorok nagyon hasonlóak lesznek a megfelelő ionállapotok esetében tapasztalható frekvenciákhoz és relatív intenzitásokhoz /37/.

A fenti kritériumokat a furán-tellurofén sor vegyületei esetén alkalmazva a legkisebb energiájú Rydberg-átmeneteket (amint az az 1—4. ábrán látható) megtaláltuk, s term-értékük alapján /37/ arra a megállapításra jutottunk, hogy a gerjesztés az s típusú Rydberg-pályára történik. Az elektron gerjesztése végbemehet az a_2 , illetve a b_1 szimmetriájú pályáról. Korábbi fotoelektronspektroszkópiai vizsgálatok szerint /38/ a legkisebb ionizációs energiájú sáv az a_2 szinthez rendelhető a furán, a tiofén és a szelenofén

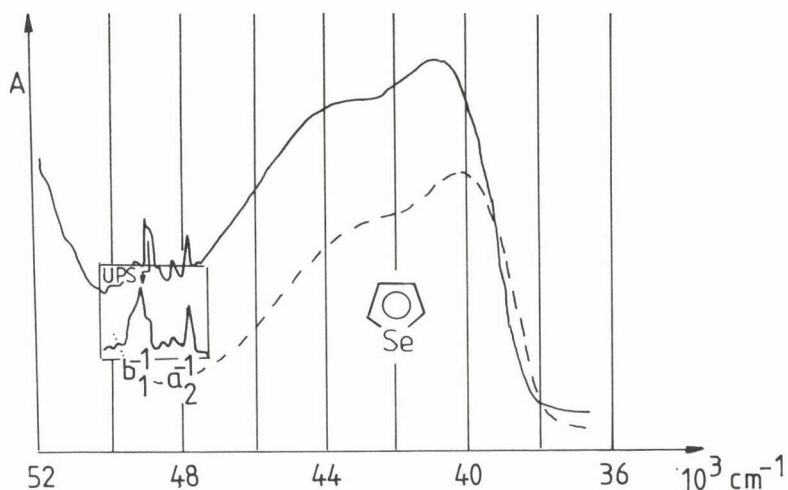


1. ábra. A furán gőzének (—) és n-hexános oldatának (---) közeli UV spektruma.
A fotoelektron-spektrum inzert az abszorpciós spektrumával megegyező skálájú

esetén, míg a tellurofén molekulában az elektron a b_1 szintről távozik el. A két ionizáció energiakülönbsége csupán 1300 cm^{-1} a szelenofén esetében. Míg az $R_s \leftarrow a_2$ átmenet az egyfoton spektrumban tiltott lévén csak kis in-

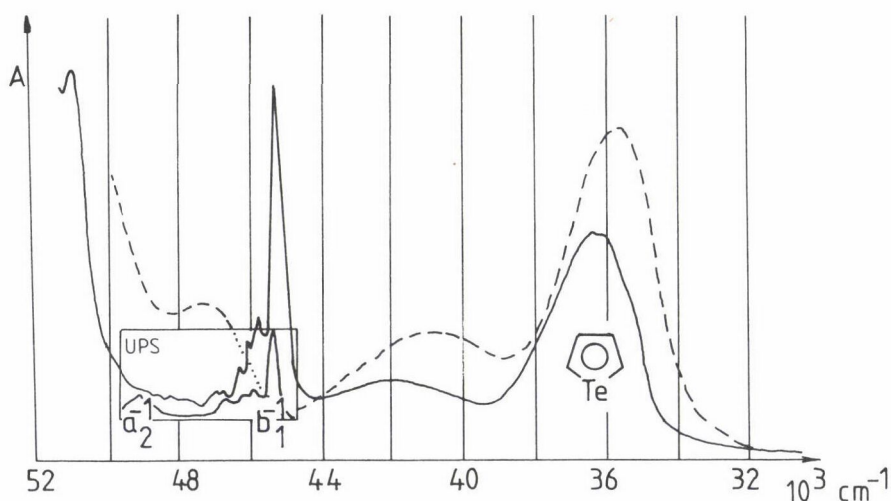


2. ábra. A tiofén gőzének (—) és n-hexános oldatának (---) közeli UV spektruma.
A fotoelektron-spektrum inzert az abszorpciós spektrumával megegyező skálájú



3. ábra. A szelenofén gőzének (—) és n-hexános oldatának (---) közeli UV spektruma.
A fotoelektron-spektrum inzer az abszorpciós spektrumával megegyező skálájú

tenzitással jelenhet meg egy nem-szimmetrikus rezgéssel kombinálódva, az $R_s \leftarrow b_1$ átmenethez intenzív adiabatikus sávot rendelhetünk. A vizsgált Rydberg-átmenetek intenzitása a fentiekkel jó összhangban van. A tellurofén esetén (4. ábra) egy intenzív éles sáv látható, szemben a másik három vegyület esetén tapasztalható kisintenzitású sávrendszerrel (1--3. ábra). A sze-



4. ábra. A tellurofén gőzének (—) és n-hexános oldatának (---) közeli UV spektruma.
A fotoelektron-spektrum inzer az abszorpciós spektrumával megegyező skálájú

lenofén esetén mindkét átmenetnek meg kell jelennie. Az $R_s \leftarrow b_1$ átmenetnek a tellurofénhez képest kisebb intenzitása arra enged következtetni, hogy a két közeli állapot (rezgésen keresztüli csatolás, vagy a Born—Oppenheimer-tétel korlátozott érvényessége miatt) perturbálja egymást.

2. Öttagú heterociklusok tercier-butilezése

A t-butil(TB)-furánt sokat tanulmányozták a legkülönbözőbb elméleti és spektroszkópiai módszerekkel. Egyrészt a TB csoportot mint helyettesítőt vetették össze a trimetilszilil-csoporttal, másrészt a TB csoport sztérikus hatását vizsgálták /5, 16/.

A 2,5-di-tercier-butil-furán előállítása számos nemrégiben megjelent szabadalom tárgyát képezi /39/. A Brown és Wright által leírt reakció /40/ igen érdekes és további vizsgálatokra inspirál, mivel a nem várt kétszeresen helyettesített termék keletkezett (1):



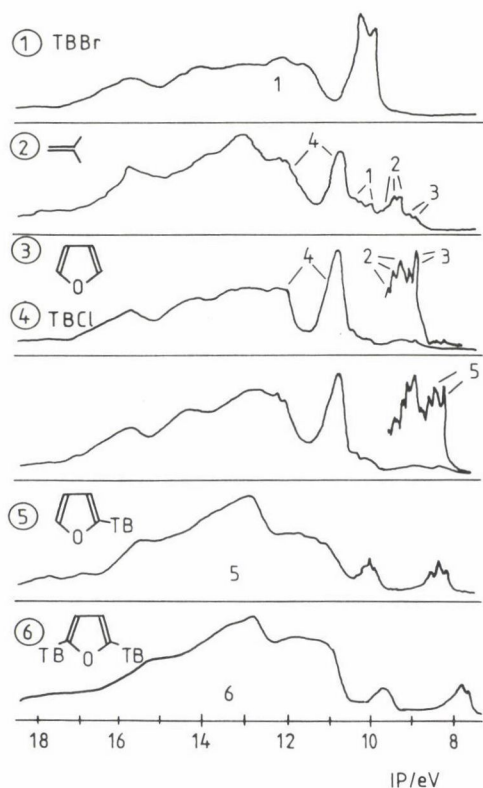
2,5-Di-t-butil-furánt nemcsak 2-(klór-merkuri)-furánból, hanem 3-(klór-merkuri)-furánból is előállították /40/. A reakció során két lépcsőt különböztettek meg. Az első lépésként egy gyors exoterm reakcióra kerül sor, amelyet egy lassú — mintegy 14 napon át tartó — folyamat követ.

Vizsgálataink során a reakciót egy kis lombikban végeztük el, amelyet a fotoelektron spektrométer mintabeviteli rendszeréhez csatlakoztattunk, s a felszabaduló gázmennyiséget a fotoelektron spektrométerbe vezettük.

A mérés során a spektrumot folyamatosan nyomon követtük és a spektrumokat digitálisan összegeztük. Amennyiben új sávok jelentek meg — jelezvén a gőzösszetétel változását —, újakezdtük a spektrumakkumulációt. Egy scan felvétele 50 másodpercbe telt. Az 5. ábrán látható egyes spektrumok 4-8 scant összegezve születtek, s az egész mérés mintegy 25 percig tartott.

Hasonló módszerrel mértük a fotoelektron spektrométer a megfelelő tiofén-származék esetében is. A tiofén-származékoknál a reakció — azonos körülmények között — kevésbé tűnt hevesnek.

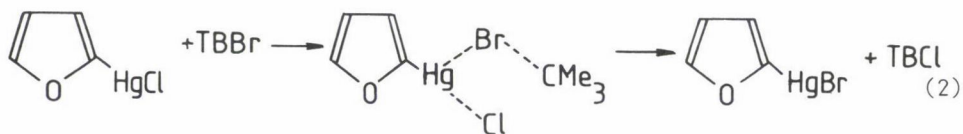
Az 5. ábrán egy tipikus körülmények között felvett reakció spektrumsora látható. A t-butil-klorid (TBCl) megjelenése a reakció termékei között megfigyelhető. Mivel ez az anyag a reakció megkezdődése után nyomban észlelhető, az első (gyors) reakciólépés egyik terméke kell hogy legyen. A TBCl szerepét



5. ábra. A 2-klórmerkuri-furán és a tercier-butil-bromid reakciója során felvett fotoelektron-spektrumok sorozata

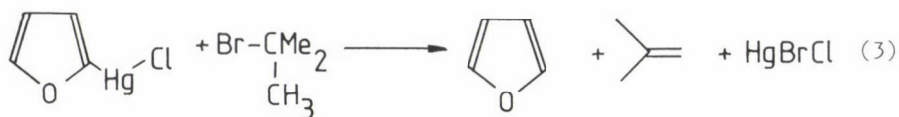
vizsgálendő, a 2-(klór-merkuri)-furánt TBCl-dal reagáltattuk, s ezt a reakcióelegyet azonnal feldolgozva a TBCl-on kívül más illékony anyagot nem találtunk a termékek között. A termékekhez tartozó csúcsok relatív intenzitása azösszspektrumban 1 napi reakcióidő után tovább nőtt. A fentiek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a lassú reakcióperiódus a 2-(klór-merkuri)-furán és a TBCl reakciójának tudható be.

A (2) egyenlet a TBCl képződésének egy lehetséges útját mutatja:

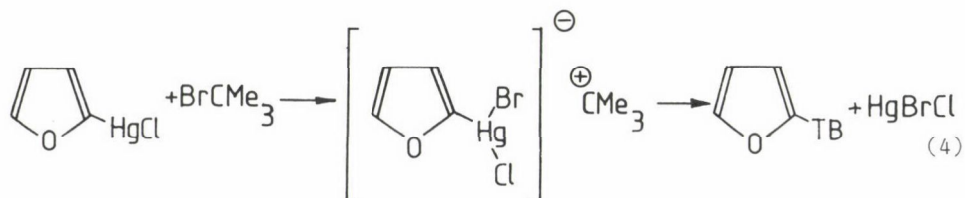


A reakció során képződött izobutilén (lásd 5. ábra) higanykatalizált HBr (HCl) eliminációval képződhet. Mivel a spektrumban nem tapasztaltuk az igen

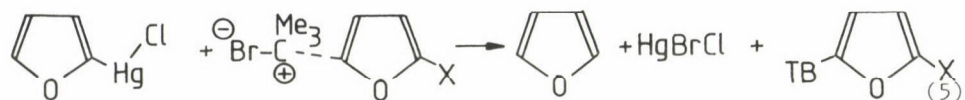
intenzív és éles HCl és HBr csúcsokat, az alábbi reakcióút (3) tűnik valószínűnek.



Ezen reakció segítségével a furán és az izobutilén egyszerre történő képződése könnyen értelmezhető. 2-(klór-merkuri)-furán és TBBr karbéniumionon keresztül adhat 2-TB-furánt, mint az a (4) egyenlet alapján látható.

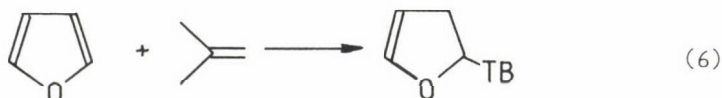


Mindazonáltal, mivel Brown és Wright szerint a 2,5-di-TB-furán 3-(klór-merkuri)-furánból is előáll, egy másik reakcióutat (amelyben a szomszéd molekula alkileződik) valószínűbbnek tartunk:



Ha X hidrogén, terc-butil-furán képződik, ha TB, 2,5-di-TB-furán. A reakció során szerves higanyvegyület távozását nem észleltük, de ez az ilyen típusú vegyületek alacsony illékonyásával is magyarázható.

A 2-TB-furán keletkezésére egy alternatív reakcióút is elképzelhető (6):



Mivel a TBHCl-hoz, furánhoz és izobutilénhez rendelhető csúcsok intenzitása négyórás állás során nem változik számottevően, e reakció elhanyagolhatóan lassúnak tűnik.

A tiofén esetében hasonló reakciómechanizmust tételeztünk fel.

3. A szilícium pszeudohalogenidjeinek elektronszerkezete és kvázilinearitása

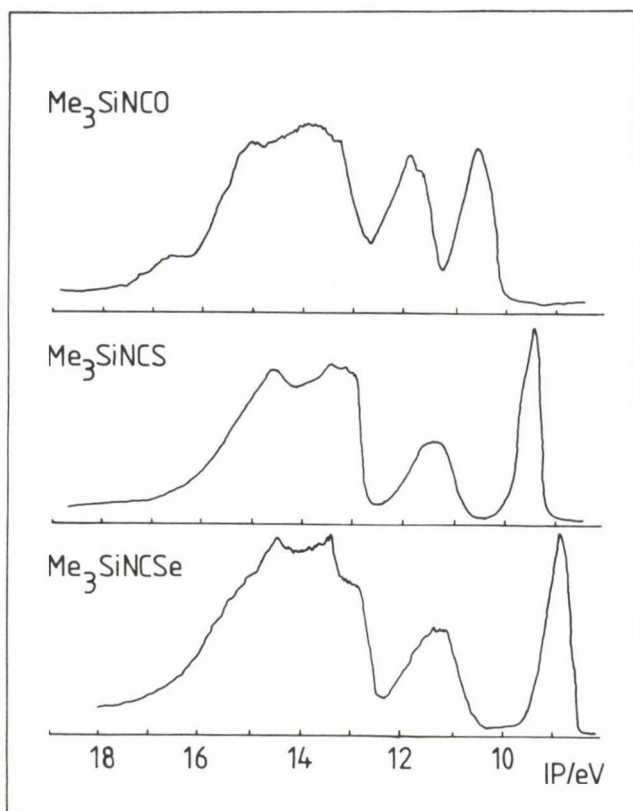
A szilícium pszeudohalogenidjeinek szerkezetét a korábbi években sokat vizsgálták különböző spektroszkópai módszerekkel. Ezek a vizsgálatok túlnyomórészt a vegyületek térszerkezetének meghatározására irányultak, és a leginkább vizsgált kérdés a vegyületekben levő Si-N-C-X lánc (ahol $X = O, S$) lineáris, illetve hajlott szerkezetének eldöntése volt. Ez a kérdés különösen érdekes, mivel e vegyületek kis frekvenciájú és nagy amplitúdójú mozgásai következtében a különböző spektroszkópai módszerek a térszerkezetet különbözőnek látják. Az elmúlt évek egyik kutatási irányvonala éppen e kis frekvenciájú mozgások tanulmányozása és értelmezése abból a célból, hogy minél pontosabb szerkezeti információt kapjunk a kísérleti spektrumból. Ugyancsak az utóbbi évek kutatási irányvonalához tartozik a különböző spektroszkópai módszerek térszerkezetekre való érzékenységeinek vizsgálata is ezen vegyületek körében.

A szilícium kisebb izocianát- és izotiocianát-származékainak egyensúlyi térszerkezete viszonylag jól ismert. A szilil-izocianát (H_3SiNCO) egyensúlyi térszerkezete hajlott. A SiNC szög függvényében felvett potenciálgörbén minimum van $159,56^\circ$ -os SiNC kötésszögnél és egy maximum lineáris konfigurációnál. Csak az alap rezgési állapot fekszik e maximum alatt mintegy $4-5\text{ cm}^{-1}$ -gyel, valamennyi gerjesztett rezgési állapot felette. Mivel szobahőfokon a gerjesztett rezgési állapotok nagy számban betöltöttek, a molekulának effektív lineáris váza van gázfázisban /41/. A mikrohullámú és infravörös spektroszkópai vizsgálatok alapján a H_3SiNCS és $H_3SiNCSe$ szerkezete ettől eltérő: a molekulák egyensúlyi térszerkezetén az Si-N-C-S, ill. Si-N-C-Se váz lineáris /42, 43/.

Az analóg alkil-származékok esetén valamennyi kísérleti módszer azt mutatja, hogy a vegyületeknek az egyensúlyi térszerkezete hajlott. E molekulák egyensúlyi térszerkezetében nemcsak a C-N-C szög, hanem az N-C-X szög is eltér a lineáristól. Fontos megjegyezni, hogy a CH_3NCSe legújabb mikrohullámú spektroszkópai vizsgálata alapján a molekulának effektív lineáris szerkezete van gázfázisban /44/.

Korábban a szén és a szilícium számos pszeudohalogenidjének elektronszerkezetét vizsgáltuk fotoelektronspektroszkópai módszerrel /35, 36/. Egy érdekes kérdés, melyre itt kitérünk, vajon milyen következtetés vonható le az Si-N-C-X váz térszerkezetére vonatkozóan e vegyületek fotoelektronspektruma alapján.

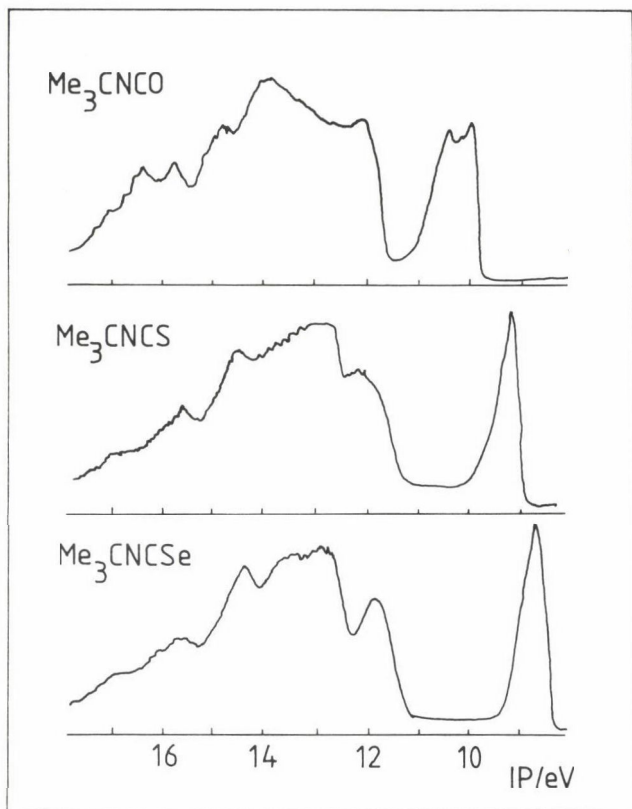
Az NCX csoport két nemkötő π_2 pályája degenerált, ha a molekula váza lineáris, és a szintek felhasadnak, ha a molekula váza hajlott. A trimetil-



6. ábra. A vizsgált trimetil-szilil-pszeudohalogenidek fotoelektronspektruma

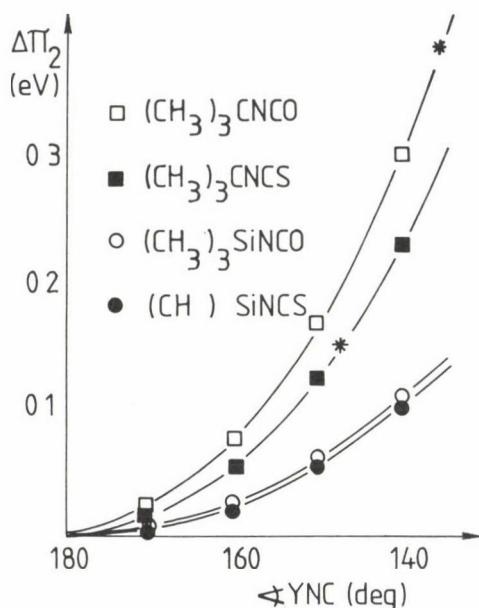
szilil-származékok fotoelektronspektrumában nem látható felhasadás a legkisebb ionizációs energiájú sávokon, melyek a π_2 pályákról történt ionizációnak feleltethetők meg (6. ábra). A tercier-butil-származékok esetén azt észleltük, hogy a megfelelő sáv jól láthatóan felhasad az NCO származékoknál, míg csak egy váll észlelhető az NCS és egy teljesen szimmetrikus sáv az NCSe származékok esetén (7. ábra). Mivel a mikrohullámú spektroszkópia hajlott szerkezetet mutat $135,6^\circ$ -os C-N-C kötésszöggel a CH_3NCO /45/ és $147,7^\circ$ -os kötésszöggel a CH_3NCS /46/ esetén, valószínűnek látszik, hogy a tercier-butil-származékoknak ugyancsak hajlott szerkezete van. Ahhoz, hogy a fotoelektronspektrum alapján megállapíthassuk, hogy a molekulának lineáris vagy hajlott szerkezete van, meg kell becsülnünk, hogy milyen nagyságú felhasadás észlelhető egyáltalán a spektrumban.

E kérdés megválaszolásához az $(\text{CH}_3)_3\text{YNCX}$ molekulák (ahol $\text{Y} = \text{C}, \text{Si}$ és $\text{X} = \text{O}, \text{S}$) térszerkezetét először optimáltuk ab initio Hartree–Fock-módszer-



7. ábra. A vizsgált tercier-butyl-pszeudohalogenidek fotoelektronspektruma

rel, majd az Y-N-C szöget változtatva (a molekula többi kötősszögét és a kötéstávolságokat változatlanul hagyva) tanulmányoztuk a π_2 pályák felhasadását. A számítások során 6-31G bázist használtunk, melyet polarizációs függvényekkel egészítettünk ki a szilíciumon, kénen és szelénen. A számítások eredménye a 8. ábrán látható. A megfelelő metil-származékok kísérleti kötésszögét az ábrán csillaggal jelöltük. Az ábrán látható, hogy a π_2 pályák felhasadása az O-S-Se sorban két ok miatt csökken. Egyrészt ezen pályák felhasadása a $(\text{CH}_3)_3\text{CNCO}$ esetén a legnagyobb (azonos Y-N-C szög esetén), másrészt a C-N-C szög ennél a molekulánál a legkisebb. A számítások ugyancsak mutatják, hogy a π_2 pályák felhasadása jóval kisebb a szilícium-származékok esetén, mint az analóg szén-származékoknál. A 8. ábrán látható, hogy ha a fotoelektron spektrométer kísérleti felbontása 40 meV, a linearitástól való viszonylag kis eltérés ($> 15^\circ$) is észlelhető a π_2 sávok felhasadása alapján a $(\text{CH}_3)_3\text{CNCO}$ fotoelektronspektrumában. A szilícium-származék esetén ez



8. ábra. Pszeudohalogenidek π_2 molekulapályáinak felhasadása az Y-N-C szög függvényében

az eltérés jóval nagyobb ($> 25^\circ$) kell hogy legyen, hogy a spektrumban észlelni tudjuk. Ez azt is jelenti, hogy a szilíciumszármazékok esetén egyedül a fotoelektronspektrumok alapján nem következtethetünk a vegyületek lineáris vagy kvázilineáris szerkezetére.

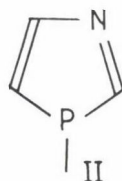
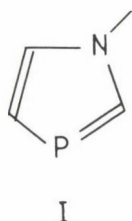
4. Az 1,3-azafoszfolok és -azarzolok aromásságának és elektronszerkezetének problémája

Az empirikus "kettős kötés szabály" szerint, amelyet gyakran idéznek szerves kémiai kézikönyvekben /47/, a periódusos rendszer harmadik, negyedik sorába tartozó elemek nem képeznek stabil π -kötésű rendszereket. Az utóbbi néhány évben azonban számos ilyen vegyülettel foglalkozó munka született /48, 49/. Így a háromértékű foszfor esetében például számtalan, $P=C$ kötést tartalmazó vegyületet állítottak elő. Azt a célt tűztük ki magunk elé, hogy megállapítsuk, létezik-e jelentős konjugáció foszfor, illetve arzénvegyületek esetén, s ha igen, milyen kötésszerkezet szükséges a konjugáció, az esetleges aromás elektronszerkezet kialakulásához.

Amennyiben a nitrogént az V/1 főcsoportba tartozó nehezebb elemmel helyettesítjük, a szén 2p pályáival — a kis átfedés miatt — csak kismértékű kölcsönhatás várható. Ab initio számítások azonban azt mutatják, hogy a

foszfabenzol aromássága például 88-89%-a a piridinének; ugyanakkor a foszfol — a pirroltól eltérően — nem sík, jelezvén, hogy az aromás stabilizáció ebben az esetben kisebb, mint az inverzió energiája. Mindez arra mutat, hogy a kétfajta foszfor (arzén) atom nem egyformán jó építőköve az aromás rendszereknek, szemben a nitrogénnél tapasztaltakkal.

Az egyik legegyszerűbb foszfortartalmú vegyület, amely $P=C$ avagy $P-H$ részegységeket tartalmazó aromás rendszert egyaránt alkothat, az 1,3-aza-foszfol, melynek két tautomer módosulata (I és II) létezik.



(7)

E két tautomer elektronszerkezetének összevetése lehetőséget ad a foszfor (arzén) magányos pár és a $P=C$ ($As=C$) kötés konjugációs készségének összehasonlítására.

Vizsgálatainkhoz a fenti vegyületeket 4-31G bázison (a foszforon polarizációs függvényvel) számítottuk. A molekulák térszerkezetét — kísérleti adatok híján — geometria optimalással határoztuk meg.

1. táblázat

Kötésszétválasztási reakciókból számított delokalizációs energiák

Vegyület	ΔE	%	Vegyület	ΔE	%
	46,67	100		18,74	40
	52,74	113		18,15	39
	49,43	106		16,63	36
	53,82	115		14,67	31

* ΔE kcal/mol-ban

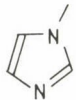
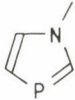
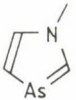
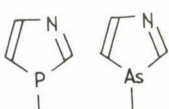
Az azafoszfolok (és az azarzolok) esetén az aromasság három különböző jellemzőjét vizsgáltuk, úgymint a kötéstávolságokat, a kötészeparációs reakciókat és a fotoelektronspektrumokat. A két lehetséges tautomer formát összevetve azt találtuk, hogy az 1-H-származékok szerkezete sík, míg a 3-H-származékok esetén a nehéz atom s a rajta lévő helyettesítő csoport nem a molekula többi atomja által alkotott síkban található. A C-E (formális) egyesítés (E: P, As) az I típusú molekulákban (1-H-tautomerek) rövidebbek, mint a II típusúakban (3-H-tautomerek), jelezve, hogy a kötés jelentős kettőskötés karakterrel rendelkezik.

A kötészeparációs reakciók /51/ energiája alapján (1. táblázat) a vizsgált molekulák élesen elkülönülnek két csoportra. Az első csoportban a molekulák jelentős aromás jelleggel bírnak, ide tartozik az imidazol, valamint az 1-H-1,3-azafoszfol és -azarzol (I típus). A foszfol, arzol és 3-H-1,3-azafoszfol, ill. -azarzol alkotja a második csoportot. Ez utóbbi molekulák maradék "aromás" stabilizációja a C=C-N=C fragmens konjugációjából adódik.

Az 1-H-forma (I típus) aromás sajátosságát a fotoelektronspektrum is tükrözi (2. táblázat). A spektrum szerkezete hasonló a pirroléhoz, azt mutatva,

2. táblázat

Számított és mért ionizációs energiák (eV)

							
kis.*	szám.	kis.	szám.	kis.**	szám.	szám.	szám.
8,81	8,95 π	8,44	7,97 π	7,76	7,72 π	9,52 π	9,79 π
	10,74 π	9,19	9,17 π	8,80	9,54 π	10,18 η_P	10,18 η_{As}
10,38	11,40 η_N	9,93	10,23 η_P	9,79	10,19 η_{As}	11,27	11,21
14,03	15,66 σ	12,06	13,14 σ	11,19	10,52 σ	11,33	12,84
14,77	16,38 π	12,8	15,40 π	12,3	15,70 π	14,48	14,50
15,38	16,51 σ	13,9	15,78	14,1	16,11	15,40	15,15
	16,68	14,6	16,03		16,59	16,11	16,44
	20,90		19,78		19,55	18,50	18,59
						20,32	20,35

* /52/-ből reprodukált adatok

**A 2-metil-1,3-azarzol kísérleti adatai

hogy a C=C fragmensek P=C-re való cseréje az elektronszerkezetre kevés hatást gyakorol.

Miután valamennyi heteroatom esetén létezik olyan molekula, amely jelentős aromás karakterrel rendelkezik, megállapítható, hogy a nehéz atomok konjugációs készségének bizonyos molekulákban észlelt hiánya nem magyarázható a kis átfedéssel, hanem sokkal inkább az illető atom kötésszerkezetének függvénye.

Foszfortartalmú heterociklusos vegyületek aromaticitási kérdéseiről részletes összefoglalást közlünk a Kémiai Közlemények újabb kötetében /53/.

Összefoglalás

Az UV fotoelektronspektroszkópia alkalmazását négy különböző jellegű fizikai-kémiai probléma megoldására mutatjuk be. Az első rész öttagú heterociklusos vegyületek elektronátmeneteinek értelmezését szemlélteti. A második példában a fotoelektronspektroszkópiai vizsgálatok furán tercier butilezési reakciómechanizmusának tisztázásában adnak segítséget. A következő tárgyalott probléma a pszeudohalogenidek geometriája, végül heteroatomot tartalmazó ciklikus molekulák aromaticitását tárgyaljuk a fotoelektronspektroszkópia által nyújtott információk felhasználásával.

Summary

Some examples illustrate how the photoelectron spectroscopy gives important help in solving quite different physico-chemical problems. The interpretation of UV electron transitions for five-membered heteroaromatic systems could be made by studying the photoelectron spectra of the compounds in question. Clarifying the reaction mechanism of the tertiary butylation of furan and thiophene was possible on the basis of recording continuously the photoelectron spectrum of the gases removed from the reaction mixture. Photoelectron spectra provided informations for determining the geometry of silylpseudohalides. The aromaticity of azaphospholes and azarzoles was considered based on the photoelectron spectral investigations.

Irodalom

1. **Veszprémi, T.:** Assignment of Photoelectron spectra by means of modified CNDO/S calculations, I. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 112, 308 (1983).
2. **Veszprémi, T., Nyulászi, L.:** Assignment of Photoelectron spectra by means of modified CNDO/S calculations, II. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 113, 97 (1983).
3. **Veszprémi, T., Nagy, J.:** The role of inductive, hyperconjugative and d-orbital effects in organosilicon compounds. J. Organomet. Chem., 255, 41 (1983).
4. **Veszprémi, T., Harada, Y., Ohno, K., Mutoh, H.:** UPS and PIES investigation of trimethylphenylsilane. J. Organomet. Chem., 241, 115 (1983).
5. **Veszprémi, T., Harada, Y., Ohno, K., Mutoh, H.:** UPS and PIES investigation of trimethylsilyl- and t-butylthiophenes. J. Organomet. Chem., 252, 121 (1983).
6. **Nyulászi, L., Veszprémi, T., Zimonyi, E., Nagy, J.:** Charge transfer and UPS study of substituted thiophenes. J. Mol. Struct., 114, 35 (1984).
7. **Veszprémi, T., Harada, Y., Ohno, K., Mutoh, H.:** UPS and PIES investigation of phenylhalosilanes. J. Organomet. Chem., 241, 115 (1983).

8. Veszprémi, T., Bihátsi, L., Harada, Y., Ohno, K., Mutoh, H.: UPS and PIES investigation of some silazanes. *J. Organomet. Chem.*, 280, 39 (1985).
9. Veszprémi, T., Nagy, J.: Induktív, hiperkonjugatív és d-pályaeffektusok szerepe a szilíciumorganikus vegyületekben. *Kém. Közlemények*, 61, 223 (1984).
10. Veszprémi, T., Fehér, M., Zimonyi, E., Nagy, J.: Theoretical study of the UV spectra of disilanes. *Acta Chim. Hung.*, 120, 153 (1985).
11. Nyulászi, L., Veszprémi, T.: π - π^* bands in the near UV spectra of substituted thiophenes. *J. Mol. Struct.*, 140, 353 (1986).
12. Nyulászi, L., Veszprémi, T.: Rydberg bands in the UV spectrum of thiophene and its derivatives. *J. Mol. Struct.*, 140, 253 (1986).
13. Veszprémi, T., Zsombok, Gy.: Új UV-fotoelektronspektrométer fizikai-kémiai jelenségek vizsgálatára. *Magy. Kém. Folyóirat*, 92, 39 (1986).
14. Veszprémi, T., Barta, I., Nagy, J.: UV spectroscopic investigation of isocyanato- and isothiocyanato-silanes. *Acta Chim. Hung.*, 122, 243 (1986).
15. Nyulászi, L., Veszprémi, T.: Near ultraviolet spectrum of thiophene and its derivatives. *Chemica Scripta*, 26, 629 (1986).
16. Veszprémi, T., Nyulászi, L., Nagy, J.: Ultraviolet photoelectron spectroscopy and quantum-mechanical study of alkyl- and trimethylsilyl-furanes. *J. Organomet. Chem.*, 331, 175 (1987).
17. Nyulászi, L., Gyuricza, A., Veszprémi, T.: Tertiary butylation of five membered heterocycles. A UPS study. *Tetrahedron*, 43, 5955 (1987).
18. Veszprémi, T., Nyulászi, L., Zsombok, Gy.: Systematic He I UPS study of chlorothiophenes. *J. Electron Spectr.*, 46, 269 (1988).
19. Veszprémi, T., Pasinszki, T., Nyulászi, L., Csonka, G., Barta, I.: UPS and quantum-chemical study of compounds containing SiNCX (X = O, S) groups. *J. Mol. Struct.*, 175, 411 (1988).
20. Nyulászi, L., Veszprémi, T.: Low-lying Rydberg states in five membered heterocycles. *Chem. Scripta*, 28, 331 (1988).
21. Veszprémi, T., Gleiter, R., Fluck, E., Svara, J., Neumüller, B.: Bonding properties of diphospha-cyclobutadienes. *Chem. Berichte*, 121, 2071 (1988).
22. Nyulászi, L., Veszprémi, T.: Systematic investigation of the ultraviolet spectra of chlorothiophenes. *Acta Physica Hungarica*, 63, 161 (1988).
23. Gleiter, R., Veszprémi, T., Quast, H.: The electronic structure of 4-substituted 3,5-dihydrophyrroles and 5-substituted 1,4-dihydro-5-H-tetrazoles. *Chem. Berichte*, 122, 985 (1989).
24. Nyulászi, L., Veszprémi, T.: A simple distillation process monitored by photoelectron spectroscopy. *Acta Chim. Hung.*, 126, 27 (1989).
25. Nyulászi, L., Csonka, G., Réffy, J., Veszprémi, T., Heinicke, J.: Investigation of heterocyclic compounds containing a P=C or As=C bond by UV photoelectron spectroscopy. *J. Organomet. Chem.*, 373, 49 (1989).
26. Nyulászi, L., Csonka, G., Réffy, J., Veszprémi, T., Heinicke, J.: Investigation of 3-substituted benzazaphospholes and benzazarsoles by UV-photoelectron spectroscopy. *J. Organomet. Chem.*, 373, 57 (1989).
27. Veszprémi, T., Nyulászi, L., Zsombok, G., Réffy, J., Cvitas, T., Kovač, B., Klasinc, L.: Photoelectron spectroscopic study of substituent effect of halogenes on the thiophene ring. *J. Mol. Struct.*, 202, 227 (1989).
28. Nyulászi, L., Tóth, T., Zsombok, Gy., Csonka, G., Réffy, J., Nagy, J., Veszprémi, T.: UPS investigation of 1-substituted pyrroles. *J. Mol. Struct.*, 218, 201 (1990).
29. Nyulászi, L., Pasinszki, T., Réffy, J., Veszprémi, T., Fabian, J., Thiel, W.: Photoelectron spectroscopic investigation of perimidine derivatives. *Struct. Chem.*, 1, 367 (1990).
30. Janoschek, R., Hengge, E., Stüger, H., Nyulászi, L.: Photoelectron spectra of halogenofuranes. *Monat. Chem.*, 112, 31 (1991).
31. Nyulászi, L., Veszprémi, T., Réffy, J., Zsombok, G., Cvitas, T., Kovač, B., Klasinc, L., McGlynn, S. P.: Photoelectron spectra of Cyclopolysilanes. *Internat. J. Quantum Chem.*, in press.

32. **Nyulászai, L.:** Rydberg bands in the near UV spectra of substituted pyrroles. *J. Mol. Struct.* 243, 233 (1991).
33. **Heinicke, J., Kovács, I., Nyulászai, L.:** Neue $\delta^2\lambda^3$ -P=C-O-Systeme: Stabile nicht-konjugierte Phosphaalkenather — Synthese und Reactionen. *Chem. Ber.*, 124, 493 (1991).
34. **Gleiter, R., Veszprémi, T., Fluck, E.:** Photoelectron spectra of λ^3 -Di- and Tri-phosphabenzene. *Chem. Ber.* in press.
35. **Veszprémi, T., Pasinszki, T., Fehér, M.:** Photoelectron Spectroscopic Studies of the Silicon Pseudohalides: Relationship Between Geometrical and Electronic Structure, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, in press.
36. **Pasinszki, T., Réffy, J., Veszprémi, T.:** HeI Photoelectron Spectra of Alkyl Pseudohalides, *J. Electron Spectrosc. and Rel. Phenom.*, in press.
37. **Robin, M. B.:** Higher Excited States of Polyatomic Molecules Vol. I. Academic Press, N. Y. (1974).
38. **Schaefer, W., Schweig, A., Gronovitz, S., Taticchi, A., Fringuelli, F.:** *J. Chem. Soc. Comm.* 541 (1973).
39. **Milner, D. J.,** Brit. Pat. Appl. G. B. 2,084,986; **Laird, T., Milner, D. J.,** Brit. Pat. Appl. G. B. 2,084,996; **Munro, D. N., Milner, D. J.,** Brit. Pat. Appl. G. B. 2,084,133.
40. **Brown, W. H., Wright, G. F.,** *Can. J. Chem.*, 35, 236 (1957).
41. **Kreglenoski, M., Jensen, P.,** *J. Mol. Spectrosc.*, 103, 312 (1984).
42. **Dössel, K. F., Robiette, A. G.,** *Z. Naturforsch.*, 32a, 462 (1977).
43. **Craddock, S., Skea, D. C. J.:** *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 76, 860 (1980).
44. **Koput, J., Stroh, F., Winnewisser, M.:** *J. Mol. Spectrosc.*, 140, 31 (1990).
45. **Koput, J.:** *J. Mol. Spectrosc.*, 115, 131 (1985).
46. **Koput, J.:** *J. Mol. Spectrosc.*, 118, 189 (1986).
47. **Appel, R., Knoll, F.:** *Advances in Inorg. Chem.*, 33, 259 (1989).
48. **Regitz, M., Scherer, O. J.:** Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry. G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1990.
49. **Cowley, A. H.:** *J. Organomet. Chem.*, 400, 71 (1990).
50. **Baldrige, K. K., Gordon, M. S.:** *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 4204 (1988).
51. **Mathey, F.:** *J. Organomet. Chem.*, 400, 149 (1990).
52. **Kajfez, F., Klasinc, L., Sunjic, V.:** *J. Heterocyclic Chem.*, 16, 529 (1979).
53. **Veszprémi, T., Nyulászai, L., Réffy, J.:** *Kém. Közl.* (in press).

SZILATRÁNOK SZERKEZETVIZSGÁLATÁNAK ÚJABB EREDMÉNYEI

HENCSEI PÁL, KOVÁCS ILONA, BIHÁTSI LÁSZLÓ

(Budapesti Műszaki Egyetem, Szervetlen Kémia Tanszék)

Bevezetés

A BME Szervetlen Kémia Tanszékén a szilíciumkémiai kutatócsoport keretében 1973-ban szerveződött a bioaktív szilíciumvegyületek csoportja. Ezen a területen különböző, várhatóan biológiai aktivitást mutató szerves szilíciumvegyületek előállításával, szerkezetük és tulajdonságaik vizsgálatával foglalkozunk. A vizsgált vegyületek egyik csoportját a szilatránok alkotják, amelyek jellegzetes kötésszerkezetű és változatos biológiai aktivitású anyagok. Munkánkban röviden összefoglaljuk eddigi legfontosabb eredményeinket és ismertetjük legújabb vizsgálatainkat.

Régebbi eredményeink

A szilatránok (2,8,9-trioxa-5-aza-1-szilatriciklo/3,3,3,0^{1,5}/-undekánok a szénanalóggal nem rendelkező bioaktív szilíciumorganikus vegyületek csoportjába tartoznak /1, 2/. Vizsgálatainkhoz az elmúlt években több mint 60 származékot szintetizáltunk, közülük 29 új vegyület volt, amelyeket még nem publikáltak az irodalomban. Az előállított vegyületek az alábbi típusúak voltak:

gyűrűben szubsztituált szilatránok	$\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$
trimetil-szilatránok	$\text{RSi}/\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2/_3\text{N}$
szilatránonok	$\text{RSi}(\text{OCOCH}_2)(\text{OH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$
karbaszilatránok	$\text{RSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$
pszeudoszilatránok	$\text{RR}'\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}''$

Az előállított vegyületek közül 17 molekula szerkezetét határoztuk meg röntgendiffrakciós módszerrel a KKKI munkatársaival /3/. A szerkezeti adatokat egységesen értelmezve megállapítottuk azokat a tényezőket, amelyek meghatározzák a molekulák térszerkezetét, az Si←N intramolekuláris kötés hosszát, valamint számos korrelációs összefüggést határoztunk meg /4/. 29 ve-

gyület dipólusmomentumát mértük meg benzolos és dekalinos oldatokban. A kísérleti adatok értelmezése céljából kötőmomentum módszerrel, valamint CNDO/2 módszerrel végeztünk számításokat és meghatároztuk az Si \leftarrow N kötés momentumát és a töltésseltolódás mértékét /5/. A tömegspektrometriás vizsgálataink azt mutatták, hogy a legtöbb esetben az Si-R kötés felhasadásával indul meg a szilatránok fragmentációja és az m/z = 174 tömegszámú szilatránilion a báziscsúcs. Az ettől eltérő fragmentációk jól magyarázhatók a szilatránváz szubsztitúcióival, továbbá az erős Si-R kötéssel /6/. Számos vizsgálatot végeztünk egyéb módszerekkel is, így infravörös, Raman, ultraibolya és NMR spektroszkópiával. A fizikai-kémiai vizsgálatokat kvantumkémiai számításokkal egészítettük ki. CNDO/2 módszert használva az Si \leftarrow N kötésre 0,33–0,46 közötti Wiberg-indexet kaptunk, a molekulák eredő dipólusmomentumában pedig a pd atomdipól részvételét átlagosan 7,7%-ban határoztuk meg /5, 7/. A kémiai tulajdonságok tanulmányozása területéről a szilatránok korróziós inhibitorhatásának vizsgálatát említjük meg. Ezek a vegyületek az Si \leftarrow N kötés kialakulása miatt közepes inhibitor hatást mutattak /8/. A szilatránok bioaktív hatásának megállapítására több vizsgálatot is végeztünk. A vizsgált vegyületek közül a m-klórfenoxi-szilatrán mutatta a legkedvezőbb eredményeket /9/. Ugyancsak biztató eredményeket kaptunk fehér mustármag csíráztatása, illetve őszi búza csávázásával végzett kis- és nagyparcellás kísérletek során is /10/.

Legújabb vizsgálataink

Az 1. táblázatban összefoglaltuk néhány, a szilíciumon azonosan szubsztituált szilatrán, trimetil-szilatrán, karbaszilatrán és szilatránon molekulában meghatározott Si \leftarrow N távolságot /11/. Az adatokból megállapítottuk, hogy

1. táblázat

Si \leftarrow N kötéstávolság értékek szilatránokban és származékaikban
(pm-ben) /11/

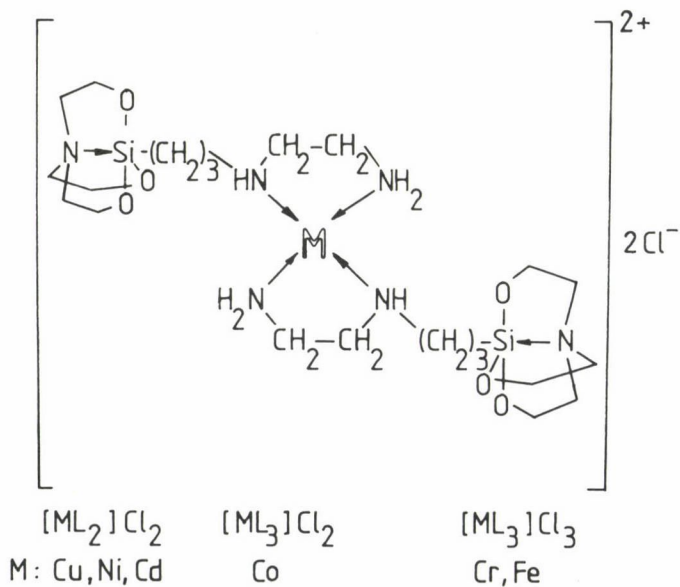
R		RSi(OCH ₂ CH ₂) ₃ N	trimetil-szilatrán	karbaszilatrán	szilatránon
CH ₃		217,5	—	233,6	213,4
C ₆ H ₅	α	219,3	217,5	229,1	211,9
	β	215,6			
	γ	213,2			
p-CH ₃ C ₆ H ₄		216,9	223,6	229,0	—
ClCH ₂		212,0	212,0	—	208,5

2. táblázat

Szilatrانونok (I) és karbaszilatrانونok (II) ^{13}C NMR kémiai eltolódásai
(ppm-ben) /12/

R	OCH ₂	NCH ₂	CH ₂ CO	CO	SiCH ₂	C-CH ₂ -C
I. CH ₃	56,9	52,3	54,5	168,4	—	—
p-FC ₆ H ₄	58,1	53,4	55,4	167,8	—	—
m-CF ₃ C ₆ H ₄	57,9	53,3	55,3	167,5	—	—
II. CH ₃	58,5	52,3(2C) 51,3	—	—	12,9	21,1
C ₆ H ₅	58,6	52,4(2C) 51,4	—	—	12,1	21,1
CH ₃ O	58,6	52,3(2C) 49,4	—	—	7,5	20,5
C ₆ H ₅ O	58,6	52,3(2C) 51,9	—	—	8,4	20,3

a gyűrűben történt szubsztitúció a karbaszilatrانونok esetén (O/CH₂) 12-16 pm-es távolságnövekedést, a szilatrانونok esetén (CH₂/CO) 3-4 pm-es távolságcsökkenést eredményezett. A trimetilszubsztitúció esetén az elektroneffektu-



1. ábra. Aminoetil-aminopropil-szilatrانون átmenetifémekkel alkotott komplexei

sok helyett elsősorban a sztérikus hatások határozzák meg a geometriai változásokat.

A különböző szubsztituens hatások tanulmányozására újabb szilatrán származékokat állítottunk elő, köztül ariloxi-trimetilszilatránokat, az irodalomból eddig nem ismert előállítási módszerrel /12/.

Az NMR vizsgálatok közül kiemeljük a karbaszilatránok és szilatránok ^{13}C NMR kémiai eltolódásait. Amint a 2. táblázat adataiból látható, ezek az értékek jól értelmezhetők a gyűrűben bekövetkezett változásokkal.

Ismeretes, hogy a szilatránváz nitrogénatomja nem kvaternerizálható, elektronpárja az $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ kötésben kötött, nem tud komplexekben ligandumként, donor részecskeként részt venni.

Ha azonban a szilíciumhoz nitrogéntartalmú csoport kapcsolódik, ez már részt vehet komplexekben ligandumként.

Az 1. ábrán néhány átmenetifém szilatrános komplexét tüntettük fel. Az aminoetil-aminopropil-szilatrán mindkét nitrogénje létre tud hozni datív kötést a fématommal. A komplexek szerkezetét infravörös spektroszkópiával és mágneses szuszceptibilitás mérésekkel jelenleg vizsgáljuk, eredményeinkről rövidesen beszámolunk.

Végül megemlítjük, hogy röntgendiffrakciós mérésekkel a trietanolamin hidrogénbromidos sójának, továbbá 3 geratrán molekulának a szerkezetét határoztuk meg. Ezek az eredmények is hozzájárulnak a vegyületcsalád szerkezeti kérdéseinek jobb megismeréséhez.

A dolgozat az MTA Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottsága 1991. VI. 7-i ülésén elhangzott előadás alapján készült. Az eredmények részben a 489(OTKA-5-129) (BME) számú OTKA pályázat keretében születtek.

Összefoglalás

Munkánkban összefoglaltuk a szilatránkémia területén régebben elért eredményeinket. Ismertettük legújabb vizsgálatainkat: a gyűrűben történő szubsztitúció hatását a geometriai adatokra, továbbá a ^{13}C NMR kémiai eltolódásokra, valamint átmenetifémek szilatrán komplexeinek előállítását.

Summary

In our work we summarized our earlier results made on the field of silatrane chemistry. As for our last investigations, we gave a survey about our newer research; the effect of the substituent in the ring system for the geometrical data, further the chemical shifts in ^{13}C NMR and the preparation of silatrane complexes of transition metals.

Irodalom

1. **Voronkov, M. G., Djakov, V. M.:** Szilatrani. Izd. Nauka Szibirszk. Otygel., Novoszibirszk, 1978.
2. **Hencsei P.:** Szilatránok szerkezete és tulajdonságai. A kémia újabb eredményei. (Szerk.: Csákvári B.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 69. kötet, 1989, p. 7.
3. **Hencsei, P., Párkányi, L.:** Period. Polytechn. Chem. Eng. 34, 293 (1990).
4. **Hencsei, P.:** Struct. Chem. 2, 21 (1991).
5. **Hencsei, P., Csonka, G., Zsombok, Gy., Gergő, É.:** Period. Polytechn. Chem. Eng. 27, 263 (1983).
6. **Hencsei, P., Kovács, I., Bihátsi, L., B. Karsai, É., Müller, T., Miklós, P.:** Period. Polytechn. Chem. Eng. 33, 3 (1989).
7. **Párkányi, L., Hencsei, P., Csonka, G., Kovács, I.:** J. Organomet. Chem. 329, 305 (1987).
8. **Hencsei P.:** Korrozíós Figyelő 22, 74 (1982).
9. **Kazimirovszkaja, V. B., Manszurova, L. A., Torsina, T. P., Nyefjodova, T. V., Baharjeva, Je. V., Agejeva, L. A., Hencsei, P., Nagy, J., Voronkov, M. G.:** Himiko-farm. Zsurn. 20, 815 (1986).
10. **Bihátsi, L., Ripka, G., Hencsei, P., Kótai, L.:** Hung. J. Ind. Chem., sajtó alatt.
11. **Párkányi, L., Fülöp, V., Hencsei, P., Kovács, I.:** J. Organomet. Chem., sajtó alatt.
12. **Hencsei, P., Kovács, I.:** nem publikált eredmények.

A SZILIKONOK ÉS ALKALMAZÁSUK

NAGY JÓZSEF

(BME Szervetlen Kémia Tanszék)

A szilikonok, pontosabban a szerves polisziloxánok alapvetően szervetlen polimer vegyületek. A kémiai nevezéktan szerinti helytelen "szilikon" elnevezés F. S. Kipping angol kémikustól származik, aki szerves szilíciumkémiai kutatásainak kezdetén azt tételezte fel, hogy a dimetil-diklór-szilán hidrolízisekor az acetonnal (dimetil-ke-ton) analóg szilíciumvegyület, a dimetil-szilikon keletkezik.

Mint később tisztázódott, a hidrolízis során dimetil-polisziloxánok keletkeznek:



de a termékeket összefoglalóan továbbra is szilikonoknak nevezték.

F. S. Kipping nottinghami egyetemi tanár 1899-től 1944-ig tanulmányozta a szilícium és a szén viselkedése közötti hasonlóságokat és különbségeket. 1937-ben tartott előadásában a szilíciumkémiaiával kapcsolatban arra a következtetésre jutott, hogy a "kémia-nak ezen területén vajmi kevés a remény valami közvetlen és jelentős eredményre".

Borúlátó véleménye indokolatlan volt. Amerikában a harmincas évek derekán a Corning Glass Works üvegipari vállalat vegyésze, J. F. Hyde kezdett el foglalkozni szerves szilícium polimerekkel. Ezeket ő is szilikonoknak nevezte. Az új polimerek nem az üveg helyettesítésére bizonyultak alkalmasnak, hanem kiváló hő- és hidegállóságuk, valamint villamosszigetelő tulajdonságaik alapján a hadászati ipar alkalmazta ezeket az anyagokat. 1943-ban megalapították a Dow Corning Corporation céget a szilikonok fejlesztésére. 1945-ben kezdték meg a szilikonok nagyüzemi gyártását.

A Szovjetunióban 1938-ban K. A. Andrianov — az amerikai eredményekről nem tudva — szintén felfedezte a szilikonokat, főleg lakkokat és etil-szilikonolajokat állított elő. A Szovjetunióban csak 1947-ben indult el a szilikonipar.

Magyarországon két úton kezdték el a szilikonokkal kapcsolatos ipari kutatást. A Műanyagipari Kutató Intézet és a Veszprémi Műszaki Kutató Intézet által 1949-ben megindult kutatások ipari megvalósításhoz nem vezettek.

A Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémia Tanszékén ugyancsak 1949-ben kezdtük el (Proszt János professzorral és Lipovetz Ivánnal) a szilikonkutatást, amelynek eredményei alapján épült fel a Nitrokémia Ipartelepeken az első magyar szilikonokat gyártó üzem.

Bár ez az üzem az 1960-as években megszüntette tevékenységét, a szilikonok gyártása tovább folytatódott Magyarországon, elsősorban néhány ipari szövetkezetben, és a tanszékünk a mai napig a szilikontechnológia fejlesztésének kutatási bázisául szolgál.

1987-ben már 1500 tonna szilikont használt fel a magyar ipar, ami 1980-hoz viszonyítva 214%-os növekedést jelentett. Ebből kb. 300 tonnát állított elő a magyar ipar. A felhasználás és hazai előállítás továbbra is növekvő tendenciát mutat.

A szilikontermelés növekedési rátája az egész világon nagyobb, mint a többi műanyagé. A termelés az 1981-es 300 kt-ról 1988-ra 800 kt-ra növekedett, vagyis a növekedés 267%-os volt. 1988-ban a szilikontermelés értéke 3,5 milliárd USD volt.

Szilikon polimerek

A jelenleg ismert nagy molekulájú anyagokat polimerkémiailag szempontból három csoportba sorolhatjuk:

1. Kondenzált szervetlen halmazok, pl. gyémánt, grafit, kvarc, üveg, cement stb.

2. Szerves polimerek

- természetes polimerek, pl. cellulóz, fehérjék,
- szintetikus polimerek, pl. PVC.

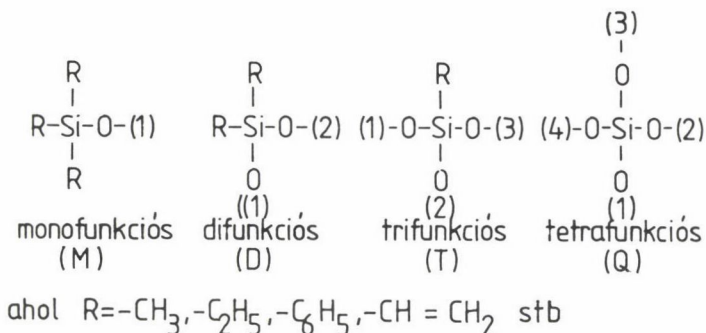
3. Szervetlen polimerek, pl. polifoszfátok, polifoszfazének, polisziloxánok.

A szervetlen polimerek alapváza szervetlen alkotóelemekből épül fel, az alapvázhoz kapcsolódó csoportok lehetnek szervetlen (F, Cl) vagy szerves (CH_3 , C_6H_5) csoportok. Fizikai és kémiai tulajdonságaik a szerves polimerekéhez hasonlóak, de néhány tekintetben (pl. hőállóság) felülmúlják azokat.

A szilikonok — szerves polisziloxánok — tehát a szervetlen polimerek csoportjába sorolható anyagok. A polimerláncot a szervetlen sziloxánlánc alkotja, amely a szilikátok és a kvarc építőeleme is.

A szilikonokban általában nagyobb a szerves részek aránya, mint a szerves részeké. A szilikonkaucsukokban például az arány kb. 60%, a nagy diszperzitású kovasavval (aeroszillel) töltött szilikongumikban pedig 72%, és az anyag még így is gumyszerűen elastikus tulajdonságokkal rendelkezik.

A szilikon polimerek szerkezetét a monomer egységek határozzák meg (1. ábra).



1. ábra. Szilikonpolimerek felépülése monomer egységekből

A monofunkciós egység lánczáró, a difunkciós láncképző, a trifunkciós háromdimenziós térhálósító egység, a tetrafunkciós ugyancsak térhálósító, csak merevebb és ridegebb polimerek keletkezéséhez vezet. A monomer egységek szisztematikus és tudatos kombinációi a különböző szerkezetű szilikontermékekhez vezetnek.

A szilikon polimerek szerkezete lineáris, elágazó vagy térhálós lehet. Lineáris, ill. részben elágazó szerkezettel a szilikonfolyadékok, -olajok rendelkeznek, amelyek főleg difunkciós egységekből épülnek fel (2. ábra).

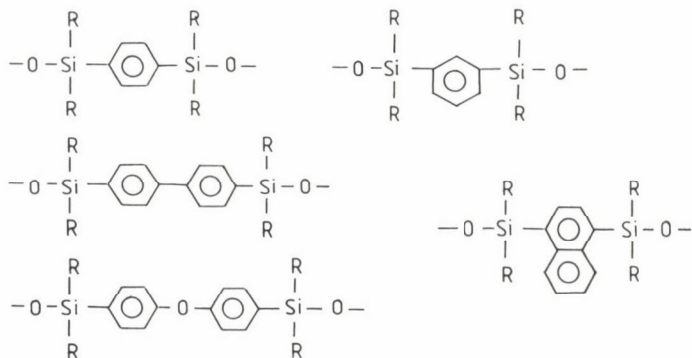


2. ábra. Difunkciós egységekből álló szilikonolajok szerkezete

Ugyancsak lineáris szerkezetűek a szilikonkaucsukok is, azzal a különbséggel, hogy móltömegük 1 000 000 g/mól körül mozog.

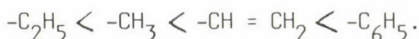
Térhálós szerkezettel rendelkeznek a szilikongyanták és a belőlük képzett szilikonlakkok. Ezek a polimerek részben difunkciós, részben trifunkciós egységekből épülnek fel.

A szilikonok termikus és termooxidatív stabilitása felülmúlja a legtöbb szerves műanyagét. A szilíciumhoz kapcsolódó szerves csoportok a termékek hőállóságát nagymértékben befolyásolják. A metil-szilikonok tartósan 180 °C-ig használhatóak, ugyanakkor a létraszerkezetű szilikonok a 400 °C-ot is elviselik (3. ábra).



3. ábra. Létraszerkezetű szilikonok

A szilíciumatomhoz kapcsolódó szerves csoportok a termékek hőállóságát a következő sorrend szerint növelik:



A fenil-szilikonok a leghőállóbbak (kb. 300 °C-ig, míg az etil-szilikonok hőállósága a legkisebb (150-160 °C). A hőállóságot elsősorban az anorganikus sziloxánlánc biztosítja, ezért az alkilcsoportok közül a legkisebb metilcsoport a leghőállóbb.

A szilikonok hidegállósága is kiváló, a metil-szilikonok üvegesedési pontja -120 °C-nál van. A dermedéspont függ a szerves csoport minőségétől.

Különösen a metil-szilikonfolyadékokra, ill. -olajokra jellemző, hogy viszkozitásuk a hőmérséklettel csak kismértékben változik. Ez a jelenség azal magyarázható, hogy a metil-szilikonolajok molekulái gömbszerű gomolyagszerkezetűek. A hőmérséklet emelésekor ez a szerkezeti sajátosság még hangsúlyozottabbá válik, és ellensúlyozza a térfogatnövekedésből adódó viszkozitáscsökkentő hatást. Ha metilcsoport helyett nagyobb térigényű szerves csoportot viszünk a szilíciumatomra, a gomolyagszerkezet egyre kevésbé tud kialakulni. Így a viszkozitás hőmérsékleti indexe az ásványolajokéhoz lesz hasonló.

Ismeretes, hogy a cseppfolyós víz felületi feszültsége protonhidas szerkezete miatt igen nagy érték: 85 mN/m, ugyanakkor a metil-szilikon termékeké (olajok, lakkok, kaucsukok) igen kicsi, kb. 20 mN/m. Ebből adódik, hogy a szilikonkészítmények hidrofób, vízlepergető és oleofób tulajdonsággal rendelkeznek (utóbbi tulajdonság következtében a műanyagokhoz nem tapadnak, azokat csúsztatják). Ezért a szilikonok porózus felületek (épület, papír, textil stb.) víztaszítóvá tételére alkalmasak. A szilikon nem tömi el a pórusokat, mint más impregnáló anyag, hanem a pórusok felületét bevonva, azok gőz- és gázáteresztő tulajdonságát nem változtatja meg. Így pl. a fal tovább lélegzik, aminek biztosítása alapvető követelmény (ugyanaz vonatkozik a ruházati cikkekre is).

Igen fontos tulajdonság az oleofóbítás is. Ezért készítenek aerosolos, ill. vizes emulziós kiszerezésben a műanyag-, ill. gumiipar számára használható, metil-szilikonolaj tartalmú csúsztatószerkeket.

Elsősorban a kis felületi feszültség magyarázza azt is, hogy a metil-szilikonok, ill. organofunkciós szilikonszármazékok habzásgátló hatással rendelkeznek.

A szilikonokat a sütő- és kekszipar is alkalmazza, mert a szilikonnal bevont sütőformákból a sütemény, ill. keksz csúsztató hatás révén sérülésmentesen kivehető. Ugyancsak jól használhatók a különböző háztartási edények bevonására, amelyekből ugyanúgy, mint a teflonozott konyhai edényekből, az étel jól kiszedhető.

A szilikonok ózonnal, radioaktív sugárzással és nagy energiájú elektromágneses sugárzással szemben ellenállóak, jó szigetelők és koronakisüléssel szembeni ellenálló képességük is nagymérvű.

Ezek a tulajdonságok — éppen úgy, mint a jó hőstabilitás — a nagy kötésenergiájú szilícium--oxigén kötésre vezethetők vissza. Jó elektromos és sugárzásállóságuk azzal is magyarázható, hogy a szilikonok a kvarchoz hasonlóan jó szigetelők, a tiltott sáv szélességük kb. 7-8 eV. Az átütési feszültségük nagy, valamint az ultraibolya, ill. látható fényt áteresztik, ezért színtelen, átlátszó anyagok.

Elektromos szempontból az is előnyös tulajdonságuk, hogy elektromos átütéseknél a szilikonok roncsolódása során gáz alakú termékek (CO, CO₂, vízgőz) és szilícium-dioxid keletkezik, nem válik ki szén, mint a többi műanyagnál, tehát a szigetelőképeségük még ebben az esetben sem romlik. Ezért újabban tányérszigetelőket készítenek belőle, amelyek előnye, hogy kisebb önsúlyúak, mint a porcelán szigetelők, rugalmasak, hő- és hidegállóak, ön-

tisztulók, vagyis a csapóeső könnyen lemossa a tányérokra hulló vezető szállóporokat.

Magyarországon a Villamosipari Kutató Intézet eljárása alapján gyártanak szilikon tányérszigetelőket, ennek kidolgozásában a tanszékünk is részt vett (a Wacker céggel együttműködve). Ezzel a technikával egy lépésben kb. 5 méter hosszú üvegszálaz vezetőrúdra oltott szilikongumi tányérszigetelőt állítanak elő.

A szilikonok élettani hatása

A szilikonok fiziológiai szempontból indifferensek, emberi és állati szövetekre ártalmatlanok, szövetreakciókat nem adnak, a humán szövetek befogadják és enzimatis rendszereik nem tudják megemészteni, ezért nincs táptalajeffektusuk, eltérően a legtöbb műanyagtól. Előnyös tulajdonságaik miatt főleg különböző implantátumok készítésére alkalmasak.

A szilikongumi-féleségek gázáteresztő képessége jól hasznosítható a gyógyászatban. Ezért alkalmasak agyhártyapótlásra, valamint 0,01 mm-es membránok készítésére (amelyeket membránelektrodáknál, ill. füloperációknál szövetterületek összenövésének meggátolására alkalmaznak).

A szilikonlakk filmek viszont éppen ezért nem rendelkeznek jó korrózióvédő tulajdonsággal annak ellenére, hogy jó a víztaszításuk, a vízgőz ugyanis a lakkfilmen áthatolhat és korróziót okoz.

Szilán-monomerek és polimerek ipari előállítás

Számos ipari előállítást dolgoztak ki a szilán-monomerek előállítására. Ezek közül legjelentősebb az ún. direkt szintézis. Emellett gyakran használják a Grignard- és a hidroszililezési módszert is alkil-, ill. arilcsoportok bevitelére.

Direkt szintézist elsősorban a metil-klórszilánok előállítására használnak, de így állítják elő részben a fenil-klórszilánokat is. 1988-ban kb. 800 000 tonna/év metil-klórszilánt állítottak elő (ennek 40%-át az Egyesült Államok, 30%-át Európa, 20%-át Japán).

A nyersanyag szilícium-dioxidból elektrotermikus redukcióval előállított 99%-os szilícium és a metil-klorid, amelyet metán klórozásával vagy metilalkohol sósavval való kondenzációjával állítanak elő.

A direkt szintézis kívülről fűtött fluidkemencében zajlik, a függőleges kemence alján metil-kloridot és 30-350 μm méretű szilíciumport fúvatnak be. A folyamat 280-330 $^{\circ}\text{C}$ -on és 2-4 bar nyomáson megy végbe, kb. 3000 kJ/kg hő

felszabadulásával. Katalizátorként Cu, Cu₂O, promotorként Zn, ZnO és ZnCl₂ használható:



A főtermék mellett számos melléktermék is képződik, pl. különféle monoszilánok, diszilánok, triszilánok, sziloxánok és szilíciummentes vegyületek.

A szállóporokat ciklonnal fogják fel. A nyert klór-szilán elegyet 30 m mély ciszternákba gyűjtik, és onnan szivattyúval a desztillációs kolonna-rendszerre szívatják.

A desztilláció, pl. a Wacker cégnél, 3 tagból álló, kb. 40-60 méteres kolonna-rendszerben történik, az állandó nyomást a hozzájuk kapcsolt nitrogén puffer tornyok biztosítják. Az egyes frakciók 4 °C hőmérséklet intervallumon belül forrnak, a SiCl₄ és a (CH₃)₃SiCl azeotrópot képez. Ezért automatikus gázkromatográfiás ellenőrzésen alapuló számítógépes vezérléssel folyik a desztillálás, így a főterméket képező dimetil-diklór-szilánt 99,999%-os tisztaságban kapják meg. A többi szilánmonomer szintézise hasonló módon történik.

Magyarországon az 1949-ben elkezdődött fejlesztés során az éteres Grignard-módszert kívánták ipari módszerként bevezetni. Ez a korszerűtlen, robbanásveszélyes és költséges módszer azonban nem valósult meg.

Tanszékünk katalitikus oldószer nélküli Grignard-módszert dolgozott ki, amit a Nitrokémia Ipartelepeken ipari módszerként alkalmaztak.

Tetraetoxi-szilánból indultunk ki, amelyről egy lépésben, magnézium jelenlétében, kobalt-, réz- vagy fémsó katalizátorok alkalmazásával alkil- vagy aril-kloriddal Grignard-úton alkil-, ill. aril-etoxi-szilánok nyerhetők:



Így állítottak elő ipari méretben metil-etoxi-, fenil-etoxi-, metil-fenil-dietoxi- és etil-etoxi-szilánokat. Ezek jóval könnyebben választhatók el desztillációval, mint a klór-szilánok, mert a forráspontjuk közötti különbség nagyobb, nem nedvességérzékenyek és nem alkotnak azeotrópokot.

Az oligo-, ill. polisziloxánokat az előbbieken említett monomerekből állítják elő. Az előállítás attól függ, hogy milyen terméket kívánnak előállítani, mert a szilikonokat igen széles területen alkalmazzák, nevezetesen építő-, vegyi-, gép-, villamos-, élelmiszer-, mezőgazdasági stb. iparok területén és a gyógyászatban.

Főbb szilikontípusok:

szilikonolajok,

szilikonkaucsukok,

szilikonlakkok és -gyanták,

szilikon habzásgátlók,

szilikon felületaktív anyagok,

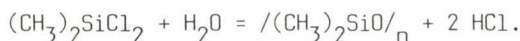
szililező szerek,

szilikon hidrofobizáló és vízzáró készítmények,

szilikon homlokzati festékek,

növényvédő szerek.

Ezekről részletesen nem írhatunk, csak arról a kaucsuk szintézisről írunk, amely szerint ma Magyarországon a Finomvegyszer Szövetkezet állít elő szilikonkaucsuk-féleségeket. A dimetil-klórszilánból kiindulva kétféle úton lehet lineáris polimereket előállítani. A régebbi módszer az, hogy folytonos eljárással a dimetil-diklór-szilánt hidrolizálják:



Ilyenkor ciklikus sziloxánokat (főleg tetra-sziloxánt D_4 /, kevés tri-sziloxánt D_3 / és egyéb ciklikus sziloxánt), valamint lineáris OH-végű sziloxánokat kapnak. Ezt az elegyet filmdesztillációval bontják szét D_3 és D_4 elegyre és kevésbé desztillálható lineáris oligosziloxánokra.

A ciklikus nyers termékből frakcionált desztillációval nyerik ki az oktametil-tetrasziloxánt. Ezt kationos vagy anionos polimerizációs technikával, egyensúlyozással a kívánt polimerré alakítják:



Így állítanak elő közepes moltömegű reaktív OH-végű, hidegen vulkanizálható egy- és kétkomponensű kaucsuk-polimereket. Ezeket inaktív vagy aktív töltőanyaggal töltve és szilikonolajjal lágyítva megfelelő kondenzációs térhálósító anyagokkal hidegen is gumi tulajdonságú anyagokká alakíthatjuk.

Ugyancsak ezen az úton 0,2-0,5 mol% vinilcsoportot tartalmazó, lezárt végű, több milliós moltömegű, melegben vulkanizálható polimerek is előállíthatók, amelyeket 30-50 tömegrész, 120-400 BET számú, pirogén úton előállított aktív kovással töltenek.

Hexametil-disziloxánból (MM) egyensúlyozással lezárt végű MD_nM szilikonolajokat is nyernek.

Az előbb vázolt módszer fő hibája, hogy hidrolíziskor 2 mol sósav szabadul fel, amelynek metil-kloriddá való feldolgozása részben korróziós, részben környezetszennyező problémákat vet fel. Másik probléma, hogy polimerizációkor elég sok oligomer marad vissza, mert a tömeghatás törvény érvényesül egyensúlyozásnál. Ezért a Wacker cégnél, ahol rendkívül jó hatásfokú desztillációval nagy tisztaságú dimetil-diklór-szilánt tudnak előállítani, egy másik módszert alkalmaznak, nevezetesen metanolízissel lineáris oligomert állítanak elő kb. 250 oligomerizációs fokkal:



A melléktermék a direkt szintézisre alkalmas metil-klorid. Az eljárás során nem keletkezik sósav.

A lineáris oligo-sziloxánt filmdesztillációval illékonymentesítik, az illékony komponenseket (főleg D_3 , D_4) visszavezetik a metanolízises szakaszba, ahol ezek is lineáris származékokká alakulnak. Ebből a termékből az előbb már felsorolt alappolimerek és termékek szintén előállíthatók katalitikus polikondenzációs technikával. A polikondenzáció során víz szabadul fel, amely folyamatosan eltávolítható és egységesebb polimerek állnak elő.

Egy általunk kidolgozott szabadalom alapján a Wacker cégtől vett intermedierből a Finomvegyszer Szövetkezet 1000, 5000, 10 000, 20 000, 50 000 és $20\text{--}50 \cdot 10^6$ mPa.s viszkozitású polimereket nyer, amelyekből hidegen és melegen vulkanizálódó gumikat állít elő.

A Finomvegyszer Szövetkezet, amely termékeit a tanszékkal együttműködve fejlesztette és fejleszti ki, jelenleg a kaucsuk típusú termékeken kívül szilikonolaj termékeket (spray, emulzió, zsír stb.) és habzásgátlókat is előállít.

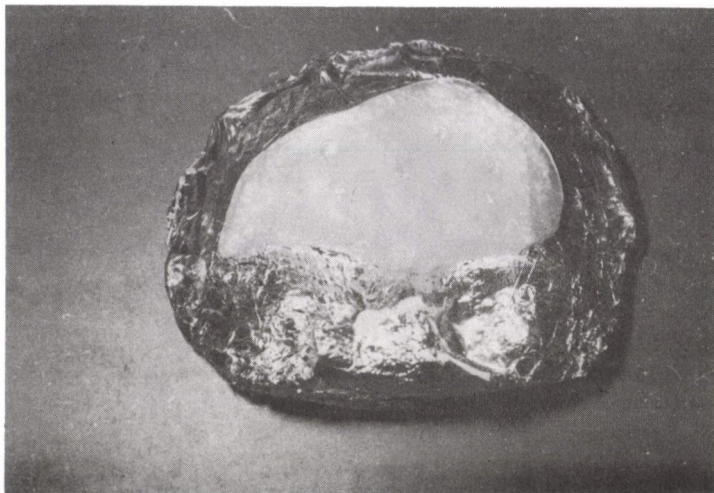
A szilikonok alkalmazása a gyógyászati gyakorlatban

A tanszék érdeklődése az utóbbi időben — a szilikonoknak az ipar különböző területein való alkalmazásán túlmenően — az orvosi területen való alkalmazás lehetőségeire irányult.

Jelen összefoglalásban részletesebben csak az orvosi területen nálunk már alkalmazott szilikon implantátumok szerepét ismertetjük.

1970-ben jelentek meg a piacon az Egyesült Államokban a szilikon implantátumok. Mi is felfigyeltünk erre az újdonságra. Ezért orvos kollégákkal együttműködve szilikon implantátumok kidolgozását kezdtük el 1979-ben.

Sikerült orvosi előállító laboratóriumot létrehozni tanszékünkön, ezt a kutatásunkat részben az OMFB, részben az Egészségügyi Minisztérium támogat-

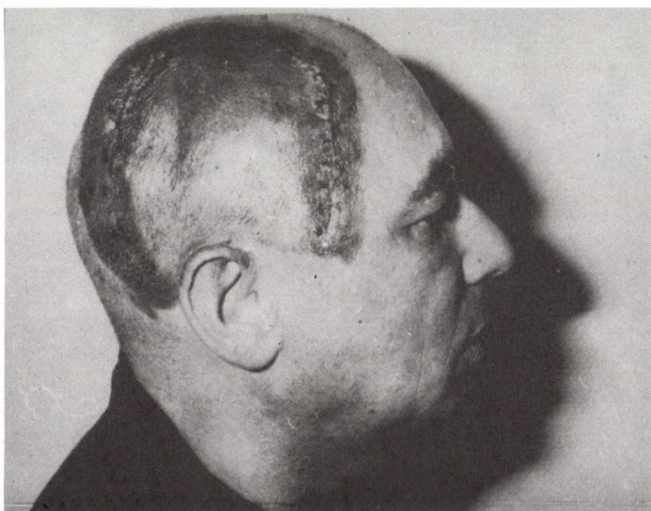


4. ábra. Fejsérülést pótló szilikon implantátum

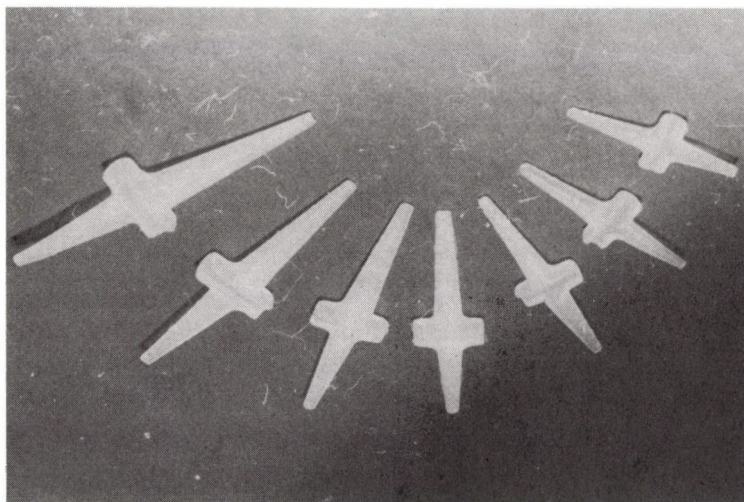
ta. A készítményeket orvosi tisztaságú és a hivatalos szervek által engedélyezett alapanyagokból állítottuk, ill. állítjuk elő.

Egyik ilyen megoldás, amelyet az Országos Traumatológiai Intézettel dolgoztunk ki közösen, az ún. Cranio plasztika.

A közlekedési balesetek számának növekedésével rohamosan nő a balesetek okozta maradandó elváltozások keletkezésének esélye is. A homlok, fej sérü-

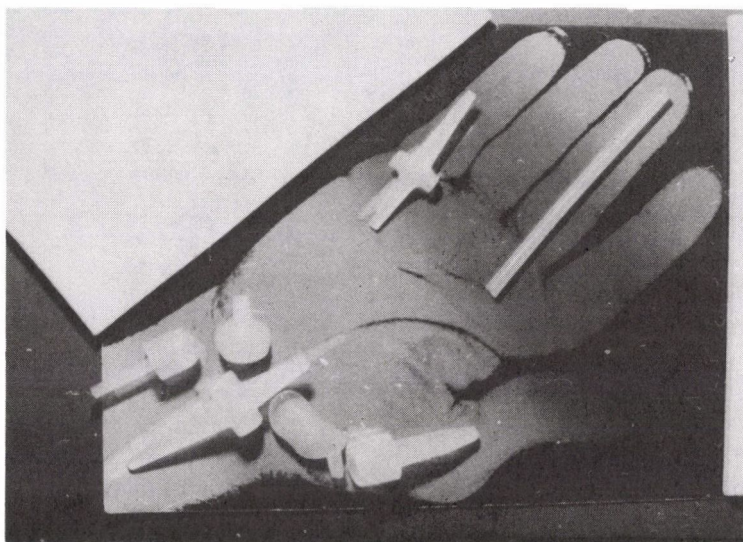


5. ábra. Az implantátum beépítése a koponyába



6. ábra. Különböző méretű szilikon ízületek

lése esetén a roncsolt helyről gipsszel mintát készítenek. Ennek alapján készítjük el a tanszéken a szilikon implantátumot, amelyet a fejbőr alá építenek be az orvosok. A már kb. tíz éve folyó munka, ill. műtétek révén számos betegnél sikerült a baleset előtti állapotnak megfelelő fejformát kialakítani (4. és 5. ábra).



7. ábra. Szilikonból készült kézizületek beépítése

Az ORFI-ban, a János Kórházban, valamint vidéki és budapesti baleseti kórházakban szintén általunk kidolgozott implantátumokat használnak a kézsebészetben. Így pótolhatók az ujjízületek, a kézfejben számos mozgást biztosító csontocska (sajkacsont, lunátum, trapézium, csuklócsont stb.) (6. és 7. ábra).

Az ORFI-ban például igen gyakran reumás, mozgásképtelen, deformált ujjak ízületeit szilikon ujjízületekre cserélik ki. A rehabilitált kézujj mozgásképesse válik, és a beteg újból el tudja magát látni, finomabb mozgásokra is képes, pl. kötni, varrni és kézímunkázni is tud.

Lábbütyök-operációnál a nagylábujj-ízület szilikonnal pótolható. Ilyen műtéteket főleg a János Kórház sebészeti osztályán végeznek. Kidolgoztuk az agyhártyapótló szilikonfóliát, valamint a gyomorfal-erősítő és bevarrható fóliát is. A lékelte koponya fedésére szilikon fedőidomokat állítottunk elő.

Újabban egyre fontosabbá vált a sérült bőrfelületek plasztikája. Az új bőrt a sérült helyhez közel álló ép bőrfelület megnövelésével nyerik szilikonból készült bőrexpander alkalmazásával.

Egyre gyakoribb a női mellrák. Az ilyenkor elkerülhetetlen amputáció pszichés zavarokhoz vezet. A Szövetség utcai kórházban és más helyen is alkalmazzák azt az eljárást, hogy egy félgömb alakú, zárt fóliatasakot varrnak be a csonkított emlő bőre alá, és azt egy szeleprendszer segítségével fiziológiás sóoldattal több hét alatt feltöltik. Ilyenkor a mell bőre kitágul és üreg képződik, ez alá varrják be a géllal feltöltött szilikon implantátumot.

Ezzel a technikával arcbőr is nyerhető az égett bőrfelület pótlására. Igen gyakori az égéses gyermekbaleset, ilyenkor a gyermekek arcán a bőr pótlására hasonló eljárással végezhető el plasztikai műtét.

Jól alkalmazhatók az orr-fül-gégészeti implantátumok is, amelyeket a SOTE és az Uzsoki Kórház orvosaival közösen dolgoztunk ki. Orrnyereg-, arc hiányosságokat pótló, ill. szájpaddás- és gégecső-idomokkal is rendelkezünk.

Működéskeptelen szervek is pótolhatók a szilikonokkal. Ha a máj nem tudja a szűrt tápfolyadékot a vérbe visszavezetni, akkor ún. vízhas keletkezik, ami előbb-utóbb halálhoz vezethet. Ezen segít az általunk kidolgozott peritóniás shunt. Ez olyan szeleprendszer, amelyet a hasfal alá építenek be, és a kimenő szilikongumi cső szára a szív felé szállítja a tápfolyadékot a hasi légzés segítségével.

Fentiekben a szilikonok orvosi területen való alkalmazásával kapcsolatban csak néhány megoldást említettünk, jelenleg is folynak olyan kutatások, amelyek az alkalmazási kört tovább szélesítik.

Összefoglalás

A szilikonok számos, alkalmazástechnikai szempontból kedvező tulajdonsága miatt a szilikon-termékek felhasználása az egész világon, így Magyarországon is rohamosan nő. Bemutatjuk a szilikon monomerek és polimerek előállításának főbb módszereit, a tanszék hozzájárulását a gyártási technológia kialakulásában. A sokoldalú felhasználási lehetőségek közül első-sorban a szilikonok gyógyászati célú alkalmazását szemlélítjük olyan példákkal, amelyek a tanszék és különböző orvosi klinikák közötti együttműködés eredményeként már bevonultak az orvosi gyakorlatba.

Summary

Due to several advantageous properties of silicones the application of silicone products has been rapidly increasing all over the world and in Hungary, too. The more important methods for the production of silicone monomers and polymers are shortly described and the contribution of the department to the development of technological processes are emphasized. Among the various application possibilities we illustrate particularly the applicability of silicones for medical purposes by some examples in which the cooperation between the department and different hospitales has already had results in the medical practice.

ÚJ TRANSZDERMÁLIS RENDSZER KIFEJLESZTÉSE

WAGNER ÖDÖN

(Budapesti Műszaki Egyetem Szervetlen Kémia Tanszék)

A gyógyszer technológiai kutatások eredményeképp a hetvenes évek közepén új gyógyszerforma jelent meg a gyógyításban, a transzdermális terápiás rendszer, a TTS. Ez a gyógyszerforma hatóanyag-tartalmát a bőrön keresztül juttatja a beteg szervezetébe, így egyenletes vérszintet tud biztosítani, s emellett — mivel a hatóanyag a vérárammal közvetlenül a célszervbe kerül — a hatásos dózis alacsonyabb, mint a hagyományos gyógyszerformák esetében /1—3/.

A TTS rendszereknek négy alapvető típusa létezik /4—6/, de ezek — működési elvük alapján — két csoportba oszthatók. Az egyik esetben a TTS alapanyaga és a tapasz felépítése együtt, a másik esetben egy speciális nem-porózus vagy mikroporózus membrán biztosítja a hatóanyag-leadás optimális mértékét.

Munkánk során célul tűztük ki olyan szilikonkaucsuk alapanyagok kiválasztását, melyek egy új, megfelelő tulajdonságokkal rendelkező TTS rendszer kialakítását teszik lehetővé. Számos közlemény foglalkozott már szilikon membránok tulajdonságaival, illetve a membránokon keresztüli anyagdiffúzió vizsgálatával, ezekhez a vizsgálatokhoz azonban kommerciálisan beszerezhető szilikongumi filmeket vagy szilikongumi előállítására szolgáló gyári kitéteket használtak /7—8/. Ezekről sajnos csak nehezen deríthető ki, milyen segédanyagokat, adalékokat tartalmaznak. Mivel az alkalmazott segédanyagok megváltoztatják az alapanyag tulajdonságait, így általános következtetés is nehezen vonható le a mérések alapján. Ezért mi a különböző viszkozitásukkal jellemzett polidimetilsziloxán- α,ω -diolokból készült, segédanyagokat nem tartalmazó filmek vizsgálatát tűztük ki célul.

Felhasznált anyagok

Vizsgálatainkhoz a Finomvegyszer Szövetkezet által gyártott R-1, R-5, R-19, R-38 jelű polidimetilsziloxán- α,ω -diolokat használtuk (a termékek kódjében szereplő szám az oligomer Pas-ban kifejezett viszkozítására

utal). Térhálósító katalizátorként a Wacker gyártmányú, T-47 jelű készítményt alkalmaztuk, ami térhálósítóként tetraalkoxi-szilánt és a térhálósítás iniciátoraként szerves ónvegyületet tartalmaz. A térhálósítót 5% mennyiségben kevertük a különböző sűrűségű oligomerekhez, majd a keveréket megfelelő rétegvastagságban teflonlapra kiterítve 25 °C-on térhálósítottuk.

Oldószer-felvételi vizsgálatok

Ismert, hogy a szilikonkaucsuk filmek erősen hidrofób tulajdonságúak és ionok számára áthatolhatatlannak bizonyulnak. Technológiai szempontból viszont érdekes, hogy ezen az általános megállapításon túl az egyes szilikonkaucsuk filmek polaritása mennyiben tér el egymástól, hiszen ez alapvetően meghatározhatja a rajtuk keresztüli anyag-diffúzió mértékét. Ezért a kiválasztott alapanyagainkból 1 mm vastag, 3,14 cm² felületű korongokat készítettünk, és különböző polaritással rendelkező oldószerekbe (toluol, etilacetát, n-propanol, n-butanol, desztillált víz) helyezve 24, 48, 72 óra elteltével mértük tömegüket. A mért értékeket az 1. táblázatban tüntettük fel. Az oldószerek polaritását a

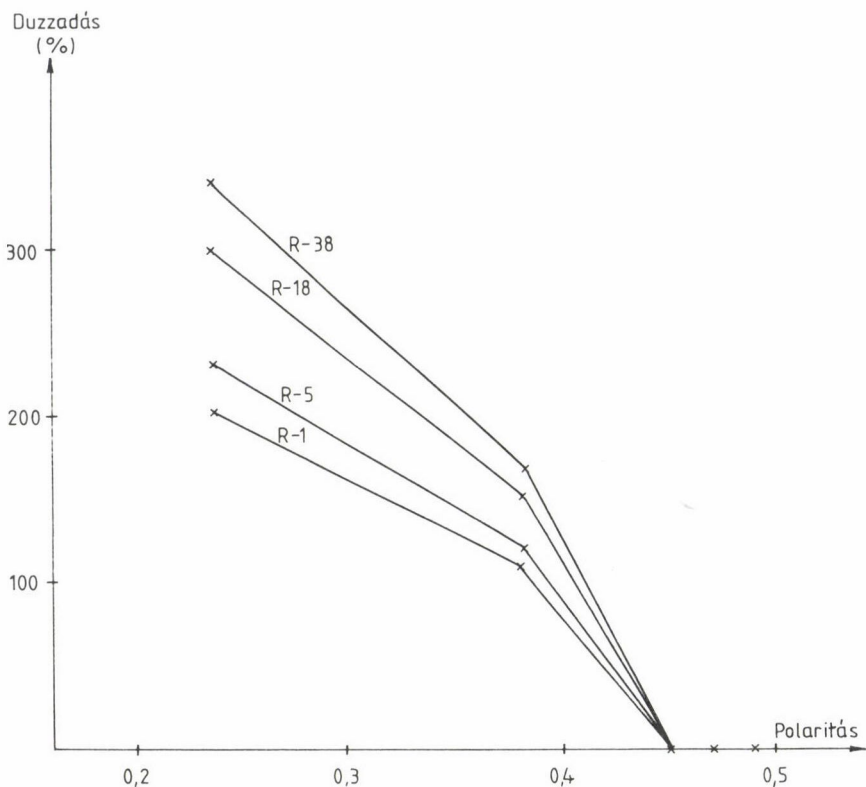
$$P = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad /9/$$

képlettel számoltuk ki. A minták tömegnövekedését az oldószer polaritásának függvényében az 1--3. ábrákon ábrázoltuk.

1. táblázat

Szilikonkaucsuk minták tömegnövekedése különböző oldószerekben

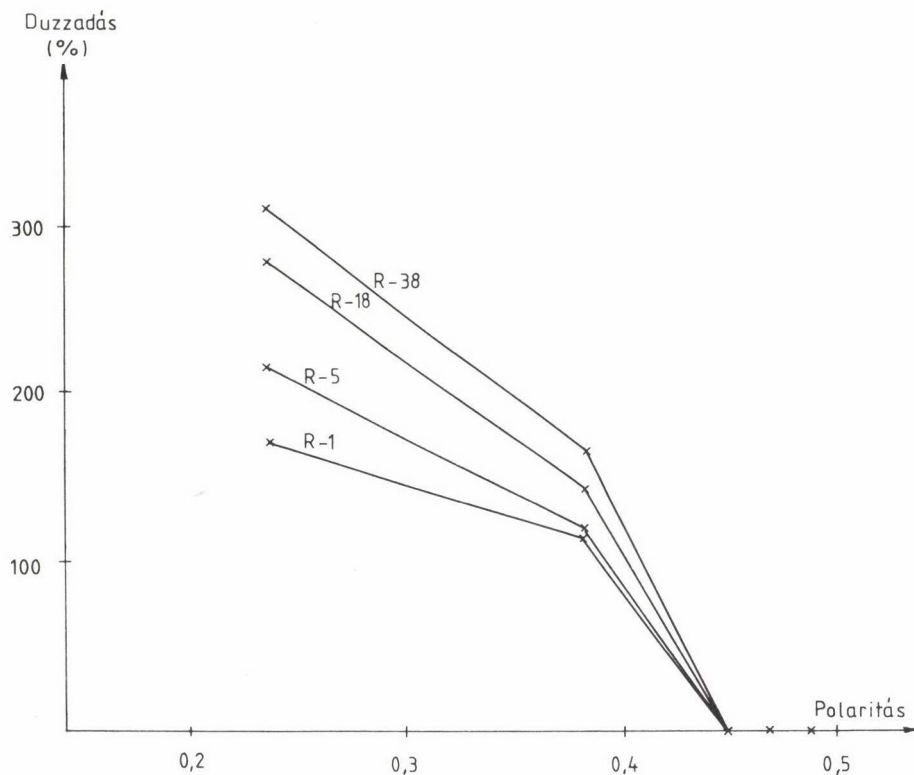
Jelölés	Idő (óra)	Tömegnövekedés (%)				
		Toluol	Etilacetát	n-Butanol	n-Propanol	Deszt. víz
R-1	24	173,5	114,9	1,06	1,06	0
	48	202,7	114,1	1,06	1,05	0
	72	208,6	114,8	1,06	1,05	0
R-5	24	215,3	113,8	1,07	1,06	0
	48	227,0	113,8	1,07	1,06	0
	72	229,0	124,5	1,05	1,05	0
R-18	24	280,0	144,0	1,08	1,07	0
	48	300,0	154,4	1,06	1,06	0
	72	306,6	155,0	1,06	1,06	0
R-38	24	312,9	165,1	1,07	1,06	0
	48	343,1	169,9	1,05	1,05	0
	72	351,4	170,0	1,05	1,05	0



1. ábra. Duzzadás mértéke a polaritás függvényében 24 órás vizsgálatban

Mint az a fenti adatokból is kitűnik, az egyes oligomerekből készített polimerek között lényeges különbség tapasztalható. A polimerek apoláris jellege nő a kiindulási oligomerek viszkozitásának növekedésével. Az erősen apoláris toluolban igen számottevő oldószerfelvétel — azaz tömeg- és méret-növekedés — figyelhető meg, s ez a hajlam az oldószer polaritásának növekedésével erősen csökken. Butanolban már gyakorlatilag nem figyelhető meg oldószerfelvétel. Érdekes viszont, hogy ebben az oldószerben 72 órás áztatás után a polimerek dezintegrálódtak, szétestek.

A toluolban mutatott eltérő viselkedés azért is meglepő, mivel a kiindulási oligomerek dielektromos állandója — a gyártó közlése alapján — azonos: $\epsilon = 2,73-2,77$, s ez igen közel van a toluol dielektromos állandójához: $\epsilon = 2,38$. A térhálósodott polimerek oldószerfelvétele között azonban már az első 24 óra elteltével lényeges különbség alakul ki, s ez az eltérés a 72



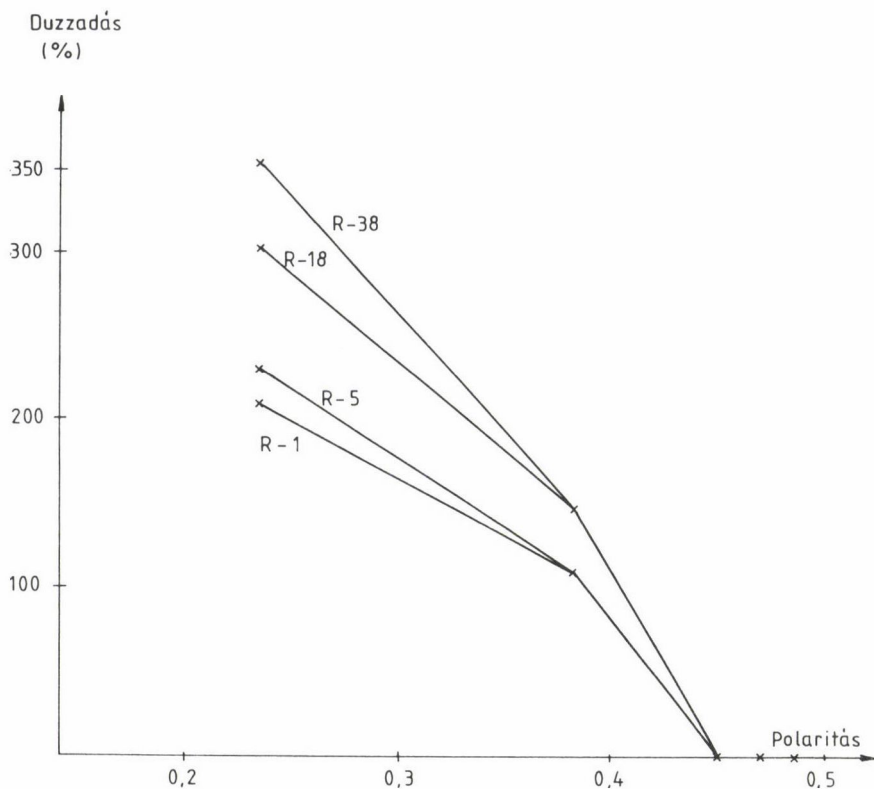
2. ábra. Duzzadás mértéke a polaritás függvényében 48 órás vizsgálatban

óra végéig jóformán változatlanul megmarad. Az adatok összehasonlítása a 2. táblázatban található ($\Delta = T_{R-38}^{\%} - T_{R-x}^{\%}$).

A mérési adatok alapján feltételeztük, hogy az R-1 és R-5 oligomerekből készült szilikonkaucsukok (hasonlóképpen az R-18 és R-38) szerkezete nagyon hasonló, de lényegesen eltér a magasabb viszkozitású oligomerekből készült termékektől. E feltételezésünk alátámasztására elvégeztük a minták termikus vizsgálatait is.

Termikus vizsgálatok

A szilikonkaucsuk membránokat kb. 1 x 1 mm méretű részekre aprítottuk. Az így előkészített mintákból 100 mg-ot MOM OD2 típusú Derivatográfban vizsgáltunk levegő atmoszférában, Pt-tégelyben, 5 °C felfűtési sebesség mellett. Referencia anyagként a mintával azonos tömegű α -Al₂O₃-ot használtunk. Az R-1



3. ábra. Duzzadás mértéke a polaritás függvényében 72 órás vizsgálatban

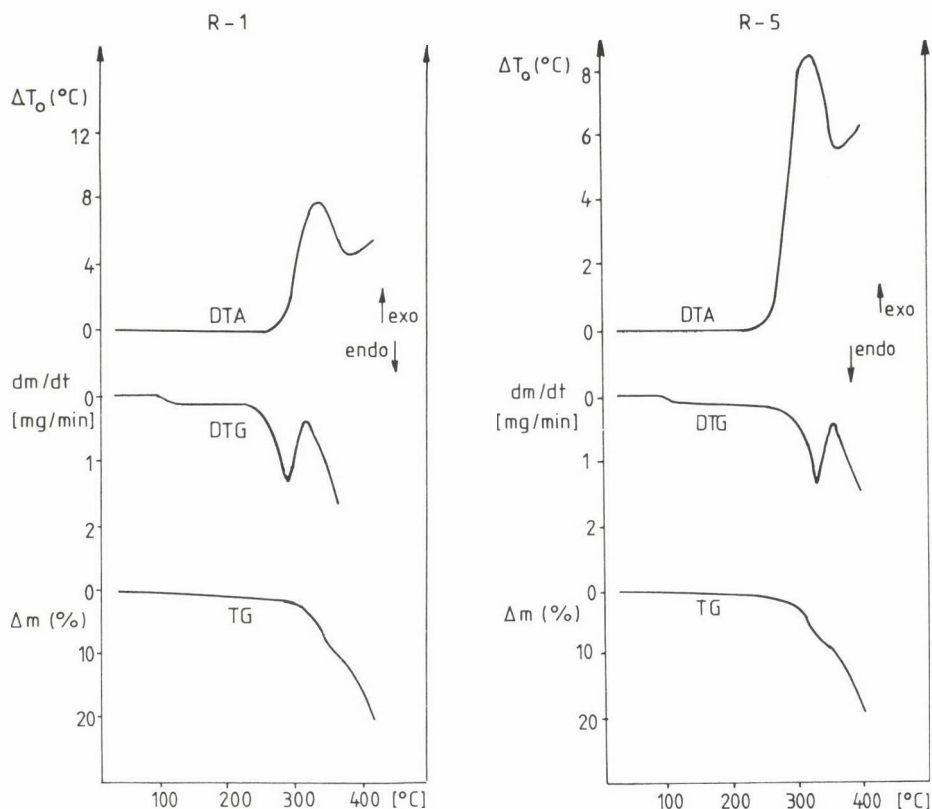
és R-5-ből készített minták derivatogramját a 4. ábrán, az R-18 és R-38-ból készített mintákét az 5. ábrán tüntettük fel.

Mint az az ábrákból is kitűnik, a termikus vizsgálatok is alátámasztották az oldószer-felvételi vizsgálatok eredményeit. Az R-1, R-5 minták két

2. táblázat

Szilikonkaucsuk minták relatív tömegnövekedése toluolban

Jelölés	24 óra tömegnöv. (%)		48 óra tömegnöv. (%)		72 óra tömegnöv. (%)	
R-1	173,5	138,5	202,7	140,3	208,6	142,6
R-5	215,3	96,5	227,0	116,0	229,0	122,0
R-18	280,0	32,0	300,0	43,0	306,0	45,0
R-38	312,0		343,0		351,0	

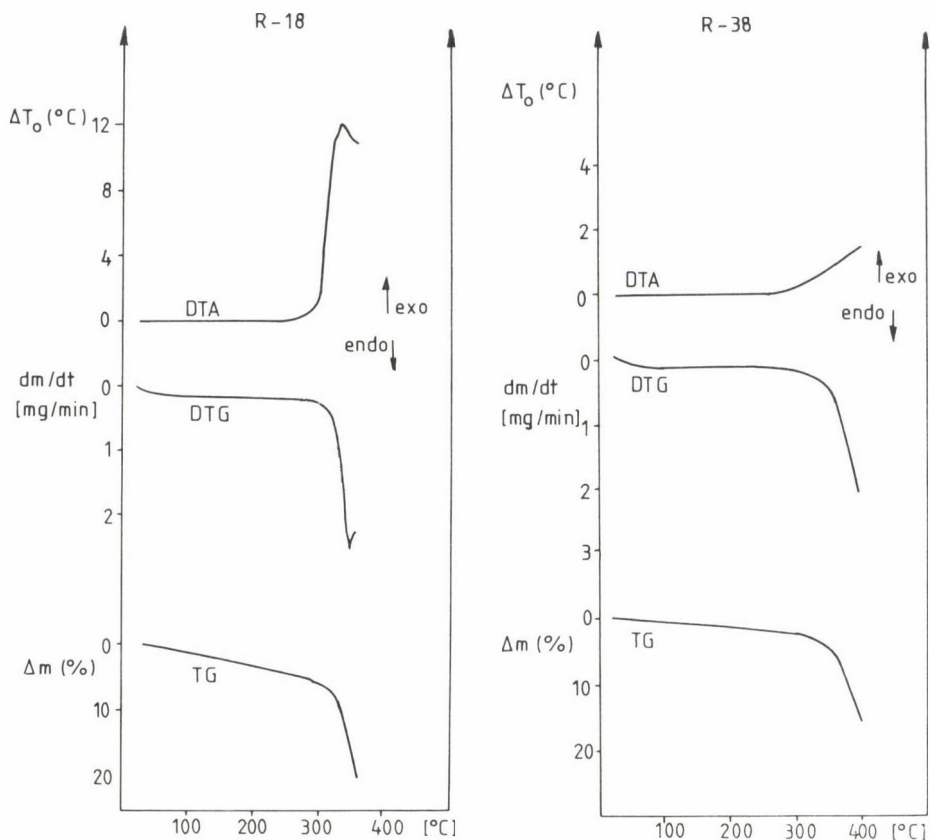


4. ábra. Az R-1 és R-5-ös minták derivatogramja

exoterm bomlási lépcsővel rendelkeznek. Az első bomlási lépcsőig megfigyelhető 2,25%-os tömegcsökkenés a felületen adszorbeált, illetve a mátrix által tartalmazott kis mennyiségű illékony komponens eltávozásából származik. 295 °C-nál figyelhető meg egy jelentős, 9,75%-os tömegcsökkenés, amit 350 °C-nál a mátrix termikus degradációja követ.

Az R-18, R-38 jelű minták felvételén nem látható csak az illékony komponensek eltávozásából származó folyamatos tömegcsökkenés (5,75%, ill. 4,25%, majd a mátrix felbomlásából származó exoterm tömegcsökkenés 364 °C, ill. 360 °C-nál).

A vizsgálatok alapján feltételezzük, hogy a kisebb viszkozitású mintákból készített membránokban a térhálósítás után is szabad Si-OH csoportok maradnak, melyek csökkentik a membrán belső szerkezetének apoláris jellegét.



5. ábra. Az R-18 és az R-38-as minták derivatogramja

Ez, valamint a térhálós szerkezetet kialakító láncok eltérő méretei okozzák a vizsgált membránok eltérő viselkedését.

Munkánkat különböző segédanyagoknak a szilikonkaucsuk mátrixok polaritására kifejtett hatása vizsgálatával kívánjuk folytatni.

A termikus vizsgálatokban nyújtott segítségéért köszönetet mondok dr. Liptay György egyetemi docensnek.

Összefoglalás

A szerző egy új, hatóanyag-tartalmát a bőrön keresztül leadni képes gyógyszerforma (TTS) kifejlesztése érdekében különböző viszkozitású polidimetilsziloxán- α,ω -diolokból készült szilikonkaucsuk membránokat vizsgált meg. Különböző polaritású oldószerekben vizsgálta a membránok tömegnövekedését. A vizsgálatok során észlelt eltérő tulajdonságokat a membránok termokémiai analízisével támasztotta alá.

Summary

With the aim of developing a new drug delivery system, the transdermal therapy system (TTS), the author has studied membranes prepared from polydimethylsiloxane- α,ω -diols with different viscosities. The solvent uptake of the membranes was studied using solvents of different polarities. The results of thermochemical investigations supported the differences found in the behaviour of the membranes.

Irodalom

1. Keshary, P. R., Chien, Y. N.: Drug Dev. Ind. Pharm. 10, 883 (1984).
2. Cabana, B. E.: Drug Dev. Ind. Pharm. 9, 707 (1983).
3. Chien, Y. W.: Drug Dev. Ind. Pharm. 9, 497 (1983).
4. Hadgraft, J., Wolff, M., Bonne, R., Cordes, G.: Int. J. Pharm. 64, 187 (1990).
5. Chien, Y. W.: Drugs of Today 23, 625 (1987).
6. Chien, Y. W.: Drugs of the Future 13, 343 (1988).
7. Hsieh, D. S. T., Mann, K., Chien, Y. W.: Drug Dev. Ind. Pharm. 11, 1391 (1985).
8. Garrett, E. R., Chembukar, P. B.: J. Pharm. Sci. 57, 944 (1968).
9. Voronkov, M. G., Brodskaya, E. I., Reich, P., Shevchenko, S. G., Baryshok, V. P., Frolov, Yu. L.: J. Organomet. Chem. 164, 35 (1979).

A BME SZERVETLEN KÉMIA TANSZÉKEN FOLYÓ TERMOANALITIKAI KUTATÁS
FŐ IRÁNYAI ÉS NÉHÁNY EREDMÉNYE

LIPTAY GYÖRGY, KENESSEY GÁBOR, KUSZMANNÉ BORBÉLY ANNA, ERDŐSY MIKLÓS

(BME Szervetlen Kémia Tanszék, H-1521 Budapest, Gellért tér 4.)

A Szervetlen Kémia Tanszéken a hetvenes évek közepétől folyik termoanalitikai kutatás. A termikus vizsgálatok az alábbi témakörökben folytak, ill. folynak:

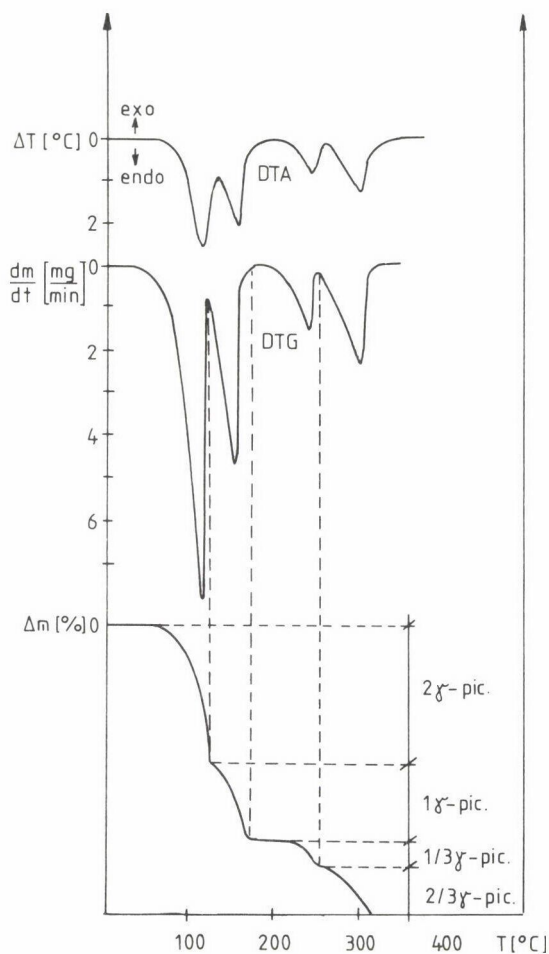
- A) szervetlen vegyületek és komplexek vizsgálata,
- B) polimerek kutatása (szilikon, polietilén),
- C) termoanalitikai módszerek alkalmazásának bővítése.

A több kutatási témát, valamint a metodikát is felölelő munka eredményességét az azóta megjelent több mint nyolcvan publikáció, számos hazai és nemzetközi intézménnyel kialakított együttműködés jelzi.

A vizsgálatok gyakorlati jelentőségét mutatja, hogy iparvállalatok részére több mint harminc kutatási jelentés készült a Tanszék Termoanalitikai Csoportjában.

A) A **komplex vegyületek** vizsgálatánál az olyan $M(L)_yX_2$ típusúak állnak a termikus vizsgálatok középpontjában, ahol M átmenetifém, L ligandumot, X pedig halogént jelent /1/. E vegyületcsalád termikusan lépcsőzetesen bomlik, a ligandumok krakkolódás nélkül távoznak, az intermedier vegyületek termikusan is kipreparálhatók és más műszeres analitikai módszerekkel vizsgálhatók, ezekből a vizsgálatokból értékes adatokat tudunk szerezni a komplexek szerkezetére, a bomlás mechanizmusára, egyes esetekben a kinetikájára vonatkozóan.

Szisztematikus vizsgálatainkat a Cd komplexeinek vizsgálatával kezdtük /2--5/, mert itt nem áll fenn a bomlás során az oxidáció veszélye. A komplexek előállításánál megállapítottuk, hogy az oldószer csak kismértékben befolyásolja a keletkezett termék ligandumszámát. A metil-szubsztituált piridinnek esetében az α -pikolinnál 1, a β -pikolinnál általában 2, a γ -pikolinnál 4 ligandummal állítható elő a komplex. A $Cd(\gamma\text{-pic})_4Cl_2$ komplex termikus bomlását példaként bemutatjuk az 1. ábrán.



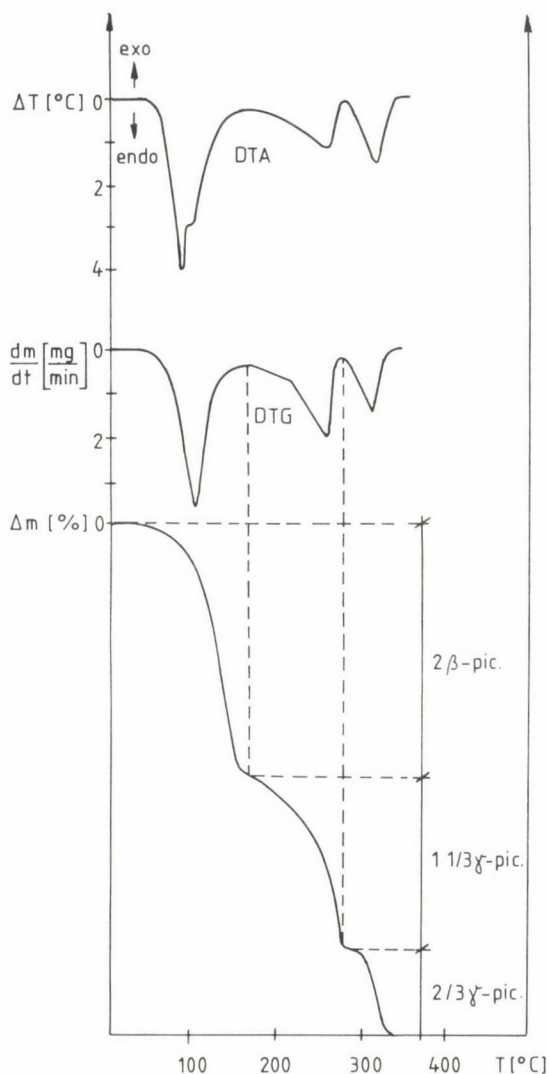
1. ábra. A $\text{Cd}(\gamma\text{-pic})_4\text{Cl}_2$ termikus bomlása

A lépcsőzetes bomlás során először 2, majd 1 pikolin távozik el. Ezt követően sztöchiometriailag $1/3$ pikolin távozik el, ami polinukleáris intermedier keletkezésére utal. E köztitermékeket ki is preparáltuk termikus úton (a bomlásfolyamat hirtelen befagyasztásával), és így olyan vegyületekhez jutottunk, amelyeket eddig nem állítottak elő. Ezek távoli infravörös és röntgenvizsgálatait svéd kooperációban végeztük el, és szerkezetükre, ill. a bomlás során fellépő szerkezetváltozásokra kaptunk információkat.

Zn-halogenid pikolin komplexeit vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a hevítés során a komplexek nagy többsége megolvad $/1/$, így a bomlás olvadákfázisban és emiatt elhúzódva megy végbe, intermedier nem preparálható ki.

A Co-komplexek vizsgálatánál megállapítottuk, hogy az előállítás során az oldószer minősége gyakorlatilag nem, a ligandum : fém arány azonban befolyásolja a keletkezett termék ligandumszámát. Az arány változtatásával oldatból sikerült olyan termékeket előállítani (ligandumszám: 1, 2/3), amelyekről eddig azt hittük, hogy csak termikus úton állíthatók elő [6].

Így az az irodalomban található ellentmondás, amely során nem értelmezhető törtszámú ligandum előállítását írták le, azzal magyarázható, hogy

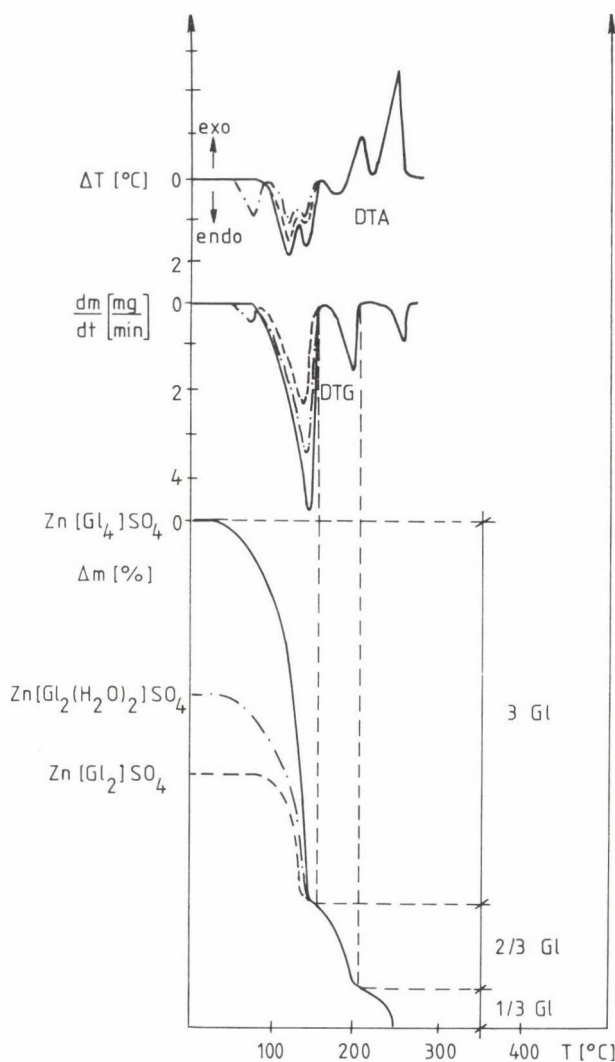


2. ábra. A $\text{Co}(\gamma\text{-pic})_2(\beta\text{-pic})_2\text{Cl}_2$ termikus bomlása

ezek tehát több egész számú ligandum véletlenszerű keverékeként jöttek létre.

A minták vákuum-szárítópisztolyban végzett kezelésénél azt tapasztaltuk, hogy a ligandumok részben eltávoznak reverzibilis módon. A reverzibilitást azonban nemcsak a leadott ligandummal, hanem a más helyen szubsztituált pikolinnal is kipróbáltuk.

Olyan esetben, ahol az új ligandum erősebben kötődött a fématomhoz, nemcsak ligandumfelvétel történt, hanem a komplexben lévő ligandumok teljes



3. ábra. Néhány Zn-glikol komplex termikus bomlása. Gl a glikolt mint ligandumot jelöli

cseréje is. Gyengébben kötődő pikolin esetén azonban vegyes ligandumú komplexek keletkeztek, és ezek korábban nem voltak az irodalomból ismertek /7/. Példaképpen az ilyen módon előállított $\text{Co}(\gamma\text{-pic})_2(\beta\text{-pic})_2\text{Cl}_2$ bomlászörbéjét a 2. ábrán mutatjuk be.

Az első két mólnyi ligandum eltávoztása a vegyes ligandumú komplex esetében alacsonyabb hőmérsékleti intervallumban megy végbe, mint $\text{Co}(\gamma\text{-pic})_4\text{Cl}_2$ -nál, a $\text{Co}(\beta\text{-pic})_4\text{Cl}_2$ első lépcsőjéhez hasonlóan. A komplex a két ligandum elvesztésével egyidejűleg megolvad, ennek endoterm DTA-jele a bomlás szintén endoterm folyamatával átlapol, így önálló csúcsként nem jelentkezik. A derivatogram további lefutása a termikus intermediér $\text{Co}(\gamma\text{-pic})_2\text{Cl}_2$ -ével analóg. A terner komplexek léteztését távoli infravörös vizsgálatokkal is alátámasztottuk.

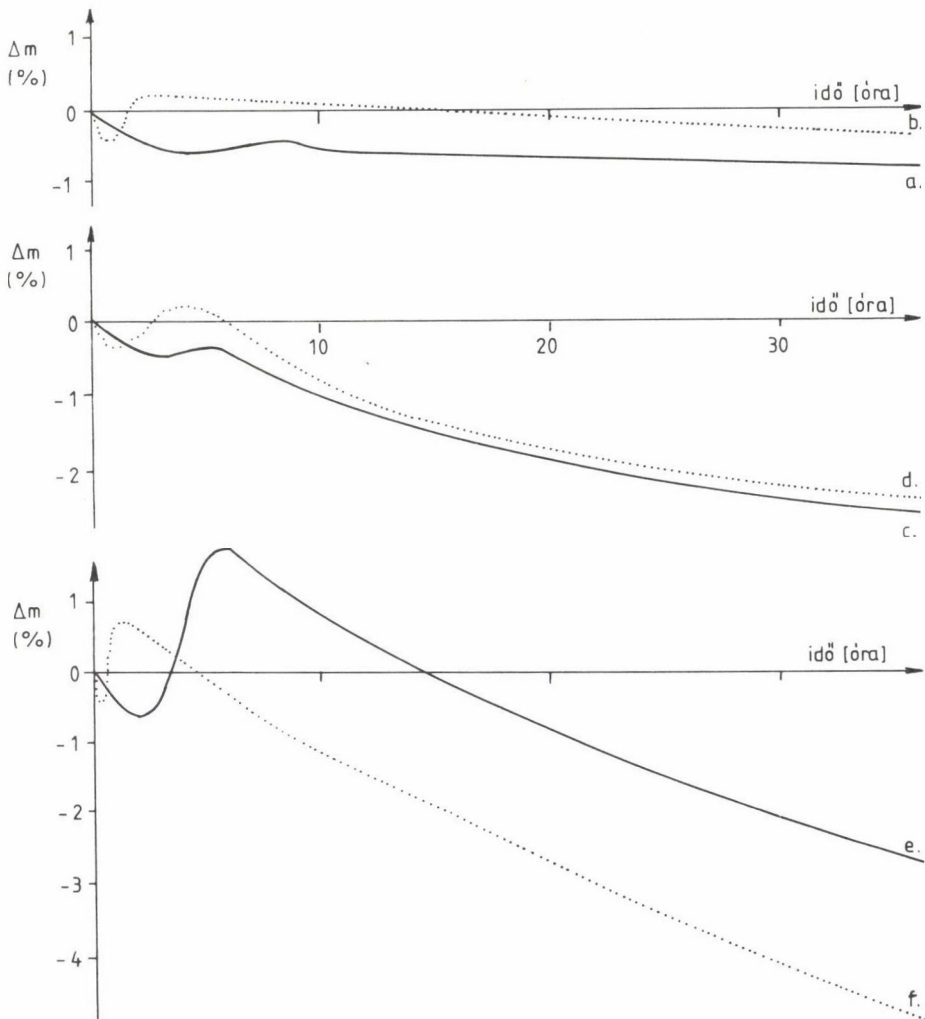
A koordinatív kovalens kötésű komplexek mellett vizsgáltunk diol típusúakat is. A JATE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéke átmenetifém-szulfát etilén-glikollal (Gl) alkotott komplexeit tanulmányozta. Mi ennek a termodinamikai vizsgálatába kapcsolódtunk be. A 3. ábrán néhány cinkkomplex bomlászörbéjét mutatjuk be.

Valamennyi komplex bomlása során 150°C -ig kialakul egy 1 ligandumot tartalmazó intermediér, amely ezt követően két lépcsőben — formálisan $2/3$, majd $1/3$ mól glikolt veszttve — bomlik ZnSO_4 -ra exoterm DTA effektus mellett. Az exotermicitás oka az eltávoztó ligandum égése lehet a minta környezetében. A tört ligandumszámú $\text{Zn}(\text{Gl})_{1/3}\text{SO}_4$ intermediérenél — a pikolin komplexeknél leírtakhoz hasonlóan — polinukleáris szerkeztetet tétélezhetünk fel.

B) Szervetlen és más típusú polimerek termoanalitikai vizsgálatával is foglalkoztunk az elmúlt időszakban. A tanszék fő kutatási irányának megfelelően elsősorban szilíciumorganikus vegyületek termikus stabilitását tanulmányoztuk.

A dinamikus felfűtésű mérések mellett az izoterm termogravimetriát alkalmaztuk, amelynek segítségével gyakorlatilag is hasznosítható eredményeket nyertünk /21—24/. A munka nagy részét a Wacker Chemie GmbH-val kötött együttműködési egyezmény keretében végeztük. Ezekről itt nem számolunk be, mert más cikkben kerülnek ismertetésre az eredmények.

A szigetelőanyagok termikus stabilitása fontos tényező. Vizsgálataink során így kerültünk kapcsolatba a Magyar Kábel Művekkel, amely részére poli- etilén (továbbiakban: PE) kábelszigeteléseket vizsgáltunk. Kutatásaink a nagyfeszültségű kábelek gyártásánál is hasznosíthatók voltak.



4. ábra. 150 °C-on elektromos térben öregített polietilén izotermikus görbéi. a) alap polimer polietilén, b) elektromosan öregített alap polimer, c) feszültség-stabilizált polietilén, d) elektromosan öregített, feszültség-stabilizált polietilén, e) térhálósított polietilén, f) elektromosan öregített, térhálósított polietilén

Kimutattuk, hogy csak feldolgozási stabilizátort tartalmazó PE minták a leghőállóbbak, a feszültségstabilizáló adalékanyagot tartalmazó minták elektromos tulajdonságai javulnak, de a hőállóságuk csökken. A térhálósított PE mechanikai tulajdonságai lényegesen jobbak, de hőmérséklet hatására tömegcsökkenéssel járó változások játszódnak le benne /25–27/. Mindezeket összefoglalóan, plasztikusan ábrázolja a 4. ábra.

Az ábrán szaggatott vonallal feltüntetettük az elektromos erőterben előkezelt minták izoterm termogravimetriás görbéit is. Látható, hogy villamos tér hatására a hőbomlás-folyamatok időben lerövidülnek, ami alkalmas lehet a PE minták elektromos térben való öregedésének jellemzésére.

A vízszintes irányba fektetett S alakú görbéken látható egy kezdeti tömegcsökkenés, amit (különösen a térhálós mintánál jelentős mértékben) tömegnövekedés, oxidáció követ. Egy maximum után ismét tömegcsökkenés tapasztalható, amit a PE degradációja okoz a mintában lejátszódó oxidációs effektusok mellett. Az izoterma a konszekutív folyamatok eredőgörbéje. A görbékről a minták öregedésére, egyes esetekben a technológiai folyamatok során kapott hőkezelés mértékére lehet következtetni. Pl. a granulált, az egyszer, valamint kétszer sajtolt PE minta izotermái számszerűleg eltérnek egymástól.

A PE minták dinamikus vizsgálatának görbéi egymáshoz nagyon hasonlítanak, de a különböző felfűtési sebességgel felvett görbék kinetikai értékeléséből a minták öregedésére kaptunk hasznosítható eredményeket /28/, ami relatív sorrendek felállítására alkalmas.

A PE féleségek dilatometriás /29/ és DSC méréseivel is /30/ a gyakorlatban hasznosítható eredményekhez jutottunk francia, ill. német kooperáló partnerek segítségével.

C) **Az alkalmazási területek** bővítése, módszerek kidolgozása ugyancsak feladatunk volt az elmúlt időszakban. A témák felsorolása is mutatja, hogy a termikus analízis ipari alkalmazhatóságának bővítése még ma is a tématerület egyik fontos feladata. Foglalkoztunk katalizátorok /31/, sugárkezelt élelmiszerek /32/ vizsgálatával, az akkumulátorok elektródjai PbO_2 tartalmának meghatározásával /33/, premixek szervesetlen sóinak /34/, valamint gázkromatográfiás tölteteknek /35/ termikus vizsgálatával.

Vizsgálataink során egy általánosan is érdeklődésre számot tartó problémakörrel foglalkoztunk: a tömeg/felület kérdésével. Megállapítottuk, hogy a termikus bomlásgörbék értékelésénél figyelembe kell venni a tömeg/felület hatását is.

A bemutatott példák is mutatják, hogy a termikus analízis módszere milyen eredményesen alkalmazható a szervesetlen vegyületek, komplexek, polimerek vizsgálatára, ill. a termikus módszerek új alkalmazási lehetőségeinek milyen széles lehetősége van.

1. táblázat

Vegyületek és komplexek vizsgálatában együttműködő partnerek összefoglaló táblázata

Kation	Ligandum	Anion	Együttműködő partner	Irodalom
Cd	Pikolin	Halogenid	Arrhenius Laboratórium, Stockholm	/2–6/
Ni	Piridin	Tiocianát	Műszaki Egyetem, Bratislava	/8/
Fe	Etiléndiol	Szulfát	J. A. Tudomány-	/9/
Cu	Etiléndiol	Szulfát	egyetem,	/10/
Mn, Zn	Etiléndiol	Szulfát	Szeged	
Alkáli- és alkáliföld-fém	—	Ditionát	Babes-Bolyai Egyetem, Kolozsvár	/11/, /12/
Zn	Ammonia	Ditionát	Műszaki Egyetem, Helsinki	/13/
Co	Diamin	Halogenid	Babes-Bolyai Egyetem, Kolozsvár	/14/
Átmeneti-fém	Dioximin-amin			/15/, /16/
Co		Tiocianát		/17/
Ni	Víz, Nehésvíz	Szulfát	Kémiai Egyetem, Szófia	/18/
Zn, Fe, Ni, Ca, Sr, Ba	Víz, Nehésvíz	Klorid, Szulfát, Jodát		/19/
Fe		Hidroxid	Bécsi Egyetem	/20/

Összefoglalás

A Szervetlen Kémia Tanszéken közel húsz éve folyik termoanalitikai kutatás. Jelen cikk a kutatások három fő területén elért eredményekről számol be. Egyrészt vizsgálatunk tárgya volt átmenetifémek különböző N-atomot tartalmazó ligandumokkal alkotott komplexeinek előállítására és a kapott vegyületek más analitikai módszerekkel kiegészített szerkezetvizsgálata. Másrészt vizsgáltunk szervetlen polimerek (főként szilikongumi és polietilén) termikus stabilitását, élettartambecsléseket végeztünk, valamint tanulmányoztuk ezek függését az előállítási módszertől és a felhasználási körülményeket modellező előkezelési eljárásoktól. A harmadik részben bemutattuk a termikus vizsgálatok alkalmazását különböző ipari problémák megoldásánál, különösen a minőségellenőrzés területén.

Summary

Thermoanalytical studies have been going on at the Department of Inorganic Chemistry for nearly 20 years. The present paper wishes to introduce the results of three main fields of the investigations. Primarily, the goal of our studies were the production of complexes of

transition metals with ligands containing different N-atoms and also the study of the obtained compounds with other analytical methods. On the other hand the thermal stability of inorganic polymers (especially the silicone-rubber and polyethylene) was examined, ageing estimations were done, and their dependence on the method of their production and on the pre-treatment processes modelling their possible application circumstances were investigated. Finally, the application of thermal investigations to solve various industrial problems was introduced, particularly in the territory of quality-test of materials.

Irodalom

1. Liptay, G., Borbély-Kuszmán, A., Nagy, G.: J. Thermal Anal. 32, 91 (1987).
2. Liptay, G., Borbély-Kuszmán, A., Wadsten, T., Losoncz, J.: J. Thermal Anal. 33, 915 (1988).
3. Liptay, G., Borbély-Kuszmán, A., Wadsten, T., Losoncz, J.: Thermochim. Acta 133, 353 (1988).
4. Liptay, G., Wadsten, T., Borbély-Kuszmán, A.: J. Thermal Anal. 35, 1815 (1989).
5. Wadsten, T., Liptay, G., Borbély-Kuszmán, A.: J. Thermal Anal. 36, 1911 (1990).
6. Liptay, G., Kenessey, G., Bihátsi, L., Wadsten, T.: J. Thermal Anal., in press.
7. Kenessey, G., Liptay, G.: unpublished data.
8. Sramkó, I., Liptay, G., Jóna, E.: J. Thermal. Anal. 12, 217 (1977).
9. Labádi, I., Liptay, G., Horváth, A., Korecz, L., Papp, S., Burger, K.: J. Thermal Anal. 32, 1575 (1987).
10. Labádi, I., Burger, K., Liptay, G., Czugler, M., Kálmán, A.: J. Thermal Anal. 31, 1171 (1986).
11. Liptay, G., Várhelyi, Cs., Petrik-Brandt, E.: Thermal Analysis. Proc. of the Fifth Int. Conf. on Thermal Analysis (Ed.: H. Chihara). Kagaku Gijutsu-sha, Tokyo 1977. p. 344.
12. Zsakó, J., Brandt-Petrik, E., Liptay, G., Várhelyi, Cs.: J. Thermal Anal. 12, 421 (1977).
13. Liptay, G., Várhelyi, Cs., Hiltunen, L., Leskelä, M.: Thermochim. Acta 175, 99 (1991).
14. Zsakó, J., Liptay, G., Várhelyi, Cs., Brandt-Petrik, E.: Polish J. Chem. 60, 369 (1986).
15. Zsakó, J., Várhelyi, Cs., Liptay, G., Borbély-Kuszmán, A.: J. Thermal Anal. 31, 285 (1986).
16. Várhelyi, Cs., Zsakó, J., Liptay, G., Finta, Z.: J. Thermal Anal. 32, 785 (1987).
17. Zsakó, J., Liptay, G., Várhelyi, Cs.: J. Thermal Anal. 31, 1027 (1986).
18. Maneva, M., Rizova, D., Genov, L., Liptay, G.: J. Thermal. Anal. 36, 915 (1990).
19. Maneva, M., Georgiev, M., Nikolova, D., Rusova, D., Koleva, V., Kovand-schiev, P., Petrov, N., Liptay, G.: J. Thermal Anal. 36, 1803 (1990).
20. Nauer, G., Strecha, D., Brind-Konopik, N., Liptay, G.: J. Thermal. Anal. 30, 813 (1985).
21. Liptay, G., Nagy, J., Weis, J. Ch., Borbély-Kuszmán, A.: Thermochim. Acta 85, 399 (1985).
22. Liptay, G., Nagy, J., Borbély-Kuszmán, A., Weis, J. Ch.: Thermochim. Acta 93, 225 (1985).
23. Liptay, G., Nagy, J., Weis, J. Ch., Borbély-Kuszmán, A.: J. Thermal Anal. 32, 1421 (1987).
24. Liptay, G., Nagy, J., Borbély-Kuszmán, A., Weis, J. Ch.: J. Thermal Anal. 32, 1683 (1987).
25. Liptay, G., Ligethy, L., Brandt-Petrik, E.: Rev. Roumaine Chim. 22, 647 (1977).

26. **Liptay, G., Ligethy, L., Brandt-Petrik, E.:** Thermal Analysis, 6th ICTA, Bayreuth 1980. Birkhäuser Verlag, Basel—Boston—Stuttgart, Vol. 2, p. 427.
27. **Liptay, G., Laczkó, L., Ligethy, L., Brandt-Petrik, E.:** Thermal Analysis, 7th ICTA, Kingston 1982, John Wiley and Sons, Chichester—New York—Brisbane—Toronto—Singapore, Vol. 2, p. 1356.
28. **Kenessey, G., Simor, A., Liptay, G.:** unpublished data.
29. **Karmazsin, E., Satre, P., Barhoumi, R., Liptay, G., Ligethy, L.:** J. Thermal Anal. 29, 1259 (1984).
30. **Liptay, G., Kenessey, G., Ludwig, W., Leithauser, J.:** Thermische Analysenverfahren in Industrie und Forschung. Friedrich Schiller Universität, Jena, 1990. p. 131.
31. **Békássy, S., Petró, J., Liptay, G.:** Thermochim. Acta 11, 45 (1975).
32. **Varsányi, J., Liptay, G., Farkas, J., Brandt-Petrik, E.:** Acta Alimentaria 8, 397 (1979).
33. **Liptay, G., Sors, L.:** Thermochim. Acta 14, 297 (1976).
34. **Temesvári, I., Fári, J., Liptay, G., Hencsei, P.:** Mezőgazdaság kemizálása. Keszthely, 1982. Nehézipari Kutató Intézet, Veszprém. Vol. 2, p. 146.
35. **Szabó, Gy., Csató, E., Offenmüller, K., Dévai, M., Borbély-Kuszmán, A., Liptay, G.:** Chromatographia 26, 255 (1988).

ELŐADÁSOK

AZ INDIUM ANÓDOS OLDÓDÁSÁNAK MODELLJE*

KISS LÁSZLÓ, LÁNG GYÖZŐ

(ELTE Fizikai Kémiai Tanszék, Budapest; 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 2.)

(Érkezett: 1992. január 3-án)

Bevezetés

A fémek aktív állapotú oldódása a jelenleg elfogadott álláspont szerint hidroxid, illetve anionos mechanizmussal játszódik le /1/. Eszerint a fém felületén adszorbeálódó hidroxidion vagy aktív anion (pl. kloridion) meggyorsítja, katalizálja a fémoldódás folyamatát. Az irodalomban található kísérleti adatok szerint /2, 3, 4/ az indium anódos oldódása is így játszódik le. A következőkben célul tűzzük ki olyan reakciómodell kidolgozását, amelynek segítségével értelmezni tudjuk az indium savanyú közegben történő anódos oldódásakor tapasztalható kísérleti tényeket. Azt már korábbi vizsgálatok bizonyították, hogy az indium oldódása savanyú perklorátos elektrolitoldatban három sorbakapcsolt egyelektronos lépésben történik /5, 6/. Különböző módszerekkel sikerült kimutatni az In^+ -iont mint az indium anódos oldódásának köztitermékét, azonban In^{2+} -iont közvetlenül nem sikerült detektálni /2, 6/. Ez utóbbi arra utal, hogy az In^{2+} -ion (vagy ezt az iont tartalmazó komplex) gyors reakciólépéssel alakul át a végtermék In^{3+} -ionná. További fontosabb, több szerző által is megerősített kísérleti tapasztalatok a következők:

1. Az indium anódos oldódásakor az elektrolitoldat savkoncentrációjának növekedésekor (ha az oldatban csupán nem aktív anion, pl. ClO_4^- van) nő az elektród felületén lévő egy pozitív töltésű indiumionok koncentrációja ($C_{\text{In},0}^+$) /2, 4, 5/.

*A közlemény a "Seminar on Instrumental Methods of Study of Electrochemical a Corrosion Processes", Tbilisi, 24—27 Sept. 1991. rendezvényen elhangzott előadás alapján készült.

2. Az indium anódos oldódásakor meghatározott polarizációs görbéken különböző meredekségű szakaszok figyelhetők meg /2, 4/.

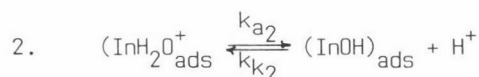
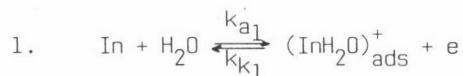
3. Az elektrolitoldathoz aktív aniont (pl. Cl^- , Br^-) adagolva, jelentősen megnő az indium ionizációjakor a második elektron leszakadásának a sebessége /4, 6, 7/.

4. Anódos oldáskor az elektrolitoldathoz kevés aniont adagolva csökken c_{In^+} értéke /4, 8/. Ezzel szemben az aktív anionok nagy koncentrációjakor a koncentráció növekedtekor (és az ezzel együtt járó "szabad" vízkoncentráció csökkenésekor) nő c_{In^+} /9/.

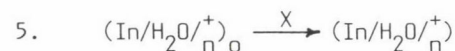
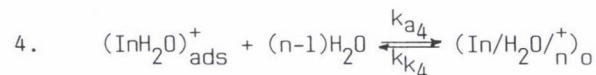
5. Az anódos indiumoldódás aktív anionra vonatkoztatott reakciórendje 1 és 3 közötti érték /4/. Hangsúlyozni kívánjuk, hogy a fenti megállapítások, valamint a következőkben ismertetendő meggondolások az indiumnak savanyú elektrolitoldatokban bekövetkező oldódására vonatkoznak. Semleges és lúgos oldatban az indium felületén passzivitást okozó oxid-hidroxi réteg keletkezik /10/.

Az indiumoldódás modellje

A reakciósor, amely véleményünk szerint leírja a párhuzamosan, egy időben hidroxi- és anionos mechanizmussal lejátszódó indium oldódását, savas közegben a következő:

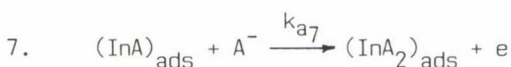
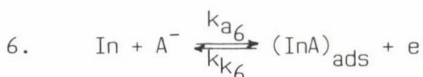


A 3. lépés a sebességhatározó, és a két pozitív töltéssel rendelkező indium további gyors lépés(ek)ben oxidálódik az oldatban stabil három pozitív töltésű indiumionná. Az egy pozitív töltésű köztitermék indiumion akvakomplexet képezve eltávozhat az oldat belsejébe:

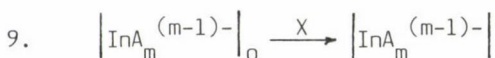
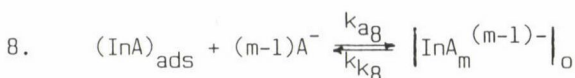


A 4. "kémiai" reakció, az akvakomplex képződése, tulajdonképpen az In^+ -iont tartalmazó species deszorpciója, az 5. pedig ennek a felületről diffúzió útján való elszállítása.

Ha az oldatban aktív A^- anion is van, az 1–5. hidroxil mechanizmus mellett, azzal párhuzamosan anionos mechanizmussal is zajlik az indium oldódása a következő reakció útján:



Itt a 7. lépés a sebességmeghatározó, és az $(\text{InA}_2)_{\text{ads}}$ komplexumban lévő két pozitív töltésű indiumion további gyors lépés(ek)ben oxidálódik az oldatban stabil három pozitív töltésűvé. Az $(\text{InA})_{\text{ads}}$ -ban kötött egy pozitív töltésű köztitermék indiumion további anionok felvételével komplexeket képezve a következő reakciók útján távozhat el az oldat belsejébe:



Az "ads" index a fémfelületen adszorbeálódott speciesre utal, az "o" index pedig az elektródfelületnél levő (nem adszorbeált) speciést jelöli. Az A^- aniont, amely a 6–9. reakcióegyenleteknek megfelelően részt vesz az indium anódos oldódásában, a következőkben is aktív anionnak nevezzük.

A 3., illetve a 7. reakció során keletkező két pozitív töltésű indiumiont tartalmazó termék, mint erre utaltunk, feltételezésünk szerint minden esetben gyorsan továbboxidálódik, így a 3. és 7. lépések utáni reakciók az anódos oldódás kinetikáját nem befolyásolják. Feltételezzük továbbá azt, hogy a $(\text{InH}_2\text{O})_{\text{ads}}^+$ az elektródfelületnek csak elhanyagolhatóan kis hányadát fedi be, ezzel szemben az $(\text{InOH})_{\text{ads}}$ és az $(\text{InA})_{\text{ads}}$ által befedett felület jelentős lehet és az adszorpcióra érvényesek a Langmuir feltételek. A reakcióban részt vevő egyéb speciesek adszorpcióját elhanyagolhatónak tekintjük.

Az 1–9. reakcióegyenletekben feltüntettük a reakciók sebességi együtthatóit is. Az 1., 3., 6. és 7. elektrokémiai reakciólépések sebességi együtthatói, mint ismeretes [5, 6], az elektródpotenciállal exponenciálisan változnak. A 2., 4., 8. kémiai reakciók és az 5., 9. diffúziós lépés sebes-

ségi együtthatói pedig nem változnak az elektródpotenciállal. Az 5. és 9. lépésben szereplő X együttható értéke csak akkor tekinthető azonosnak, ha a diffundáló In^+ tartalmú komplexek diffúziós együtthatói legalább közel azonos értékűek.

A feltüntetett reakciók egymás után, illetve egymás mellett egy időben játszódhatnak, azonban az oldat összetételétől függően egyes reakciók elhanyagolhatóan kis sebességgel mennek végbe. Így a fémoldódás vizes közegben nem hidroxó- vagy anionos mechanizmussal zajlik, hanem az egyes mechanizmusok egymás mellett és egymással kombinálódva jelennek meg.

Felhívjuk a figyelmet arra is, hogy az 1–9. reakciósor nem tekinthető az indium aktív anódos oldódása részletes mechanizmusának. Itt ugyanis csak azokat a reakciólépéseket tüntettük fel, amelyek véleményünk szerint a folyamat kinetikáját, kinetikai paramétereit befolyásolják. A reakciósorban feltüntetett egyetlen reakciólépés a valóságban több lépésben játszódhat le. Ez azonban a bruttó kinetikai paraméterek értékét nem befolyásolja.

Az indiumoldódás kinetikai összefüggései

A következőkben megállapítjuk azokat a kinetikai összefüggéseket, amelyek az 1–9. reakciók játszódásakor stacionárius állapotok esetén adódnak. Mint erre már a korábbiakban utaltunk, feltételezzük, hogy általában az indium anódos oldódásának leginkább gátolt lépése az In^+ -ionnak In^{2+} -ionná való oxidációja. Az In^{2+} -iont tartalmazó species további oxidációja és az oldatban stabil ionná való átalakulása gyors, és a kinetikát nem befolyásolja. Feltételezzük továbbá, hogy az $(\text{InH}_2\text{O})_{\text{ads}}^+$ a felületnek csak igen kis θ_1 hányadát, az $(\text{InOH})_{\text{ads}}$ és az $(\text{InA})_{\text{ads}}$ a felület θ_2 , illetve θ_3 hányadát fedik be. A többi, az elektród felületén esetleg adszorbeálódó species által befedett felülethányad elhanyagolhatóan kicsi. Az adszorpcióra érvényesnek tekintjük a Langmuir-feltételt, azaz az adszorpciós energia nem változik az elektród borítottságával.

Ilyen körülmények között az elektródon anódos oldódáskor áthaladó j áramsűrűség az akva-, illetve anionkomplex alakjában a felületről az 5. és 9. folyamatok szerint eltávozó In^+ ionok képződésére és az In^+ ionnak a 3. és 7. reakciósebesség-meghatározó lépésekben történő továbboxidációjára fordítódik:

$$j = k_{a1}c_{\text{H}_2\text{O}}(1-\theta_2-\theta_3)-k_{k1}\theta_1+k_{a6}c_{\text{A}}-(1-\theta_2-\theta_3)-k_{k6}\theta_3+ \\ +2k_{a3}\theta_2+2k_{a7}c_{\text{A}}-\theta_3 \quad (1)$$

Az $(\text{InH}_2\text{O})_{\text{ads}}^+$ anyagmérlegéből (stacionárius állapotról lévén szó) a következő egyenlet adódik:

$$k_{a1}c_{\text{H}_2\text{O}}(1-\theta_2-\theta_3) = k_{k1}\theta_1 + k_{a3}\theta_2 + X c_{\text{In}(\text{H}_2\text{O})_o}, \quad (2)$$

ahol $c_{\text{In}(\text{H}_2\text{O})_o}$ — az $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ komplex ion koncentrációja az elektród közvetlen közelében.

Feltételezve, hogy a 2. kémiai reakció egyensúlyát a 3. sebességmeghatározó lépés nem befolyásolja, a következő írható:

$$k_{a2}\theta_1 = k_{k2}\theta_2 c_{\text{H}^+} \quad (3)$$

Az $(\text{InA})_{\text{ads}}$ anyagmérlege alapján a következő adódik:

$$k_{a6}(1-\theta_2-\theta_3)c_{\text{A}^-} = k_{k6}\theta_3 + k_{a7}c_{\text{A}^-}\theta_3 + X c_{(\text{InA})_o} \quad (4)$$

ahol $c_{(\text{InA})_o}$ az $(\text{InA})_m^{(m-1)-}$ komplex ion koncentrációja az elektród közvetlen közelében.

Feltételezzük, hogy a 4. és a 8. kémiai reakciók egyensúlyát az 5., illetve a 9. diffúziós lépés gyakorlatilag nem befolyásolja. Így felírhatók a következők:

$$k_{a4}\theta_1 c_{\text{H}_2\text{O}}^{(n-1)} = k_{k4} c_{(\text{InH}_2\text{O})_o} \quad (5)$$

$$k_{a8}\theta_3 c_{\text{A}^-}^{(m-1)} = k_{k8} c_{(\text{InA})_o} \quad (6)$$

A (2)–(4) egyenletek alapján kiszámítható az $(\text{InH}_2\text{O})^+$, az (InOH) és az (InA) által befedett θ_1 , θ_2 és θ_3 felülethányad:

$$\theta_1 = \frac{k_{a1}c_{\text{H}_2\text{O}}C}{k_{a6}c_{\text{A}^-D} + CB} \quad (7)$$

$$\theta_2 = \frac{k_{a1}c_{\text{H}_2\text{O}}K_2c_{\text{H}^+}C}{k_{a6}c_{\text{A}^-D} + CB} \quad (8)$$

$$\theta_3 = \frac{k_{a6}c_{\text{A}^-D}}{k_{a6}c_{\text{A}^-D} + CB} \quad (9)$$

Itt B, C és D jelentése a következő:

$$B = [(k_{a1}c_{H_2O} + k_{a3})K_2c_{H^+}^{-1} + k_{k1} + X K_4c_{H_2O}^{(n-1)}], \quad (10)$$

$$C = [k_{k6} + k_{a7}c_{A^-} + X K_8c_{A^-}^{(m-1)}], \quad (11)$$

$$D = [k_{a3}K_2c_{H^+}^{-1} + k_{k1} + X K_4c_{H_2O}^{(n-1)}]. \quad (12)$$

A további jelölések a következők:

$$K_2 = \frac{k_{a2}}{k_{k2}}, K_4 = \frac{k_{a4}}{k_{k4}}, K_8 = \frac{k_{a8}}{k_{k8}}, \text{ a } k_{ai} \text{ és } k_{ki} \text{ (} i = 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 \text{)}$$

sebességi együtthatókat az 1–9. reakciósorban jelöltük, X — az In^+ iont tartalmazó species diffúziójának sebességi együtthatója (forgó korongelektrod esetén $X = X'f^{1/2}$, ahol f az elektród fordulatszáma, X' arányossági együttható). Az egyenletek felírásakor feltételezzük, hogy a különböző In^+ iont tartalmazó komplexek diffúziós együtthatója azonos. Az egyenletben szereplő c_{H_2O} , c_{H^+} és c_{A^-} értelemszerűen az elektrolitoldat víz, hidrogénion, valamint az A^- aktív anion koncentrációját jelenti.

Az (1), valamint az (5)–(9) egyenletek alapján kiszámítható az 1–9. reakciósor lejátszódásának megfelelő polarizációs görbe egyenlete (a j áram-sűrűség és az ezt befolyásoló paraméterek közötti kapcsolat):

$$j = \frac{k_{a1}c_{H_2O}C(3k_{a3}K_2c_{H^+}^{-1} + X K_4c_{H_2O}^{(n-1)}) + k_{a6}c_{A^-}D(3k_{a7}c_{A^-} + X K_8c_{A^-}^{(m-1)})}{k_{a6}c_{A^-}D + CB} \quad (13)$$

A vizsgálatokhoz forgó gyűrűs korongelektrodot használva az In korongelektrod anódos oldódásakor keletkező In^+ ion platina gyűrűelektrodon továbboxidálható In^{3+} ionná.

Az In^+ -ionok oxidációjának a gyűrűelektrodon mérhető I_R határáramára (ha az oldat nem tartalmaz In^+ -ionokat) a következő összefüggés érvényes [5]:

$$I_R = 2 r_1^2 \pi N X c_{In^+o}, \quad (14)$$

ahol r_1 — a korongelektrod sugara, N — a forgó gyűrűs korongelektrod geometriájára jellemző átviteli tényező, c_{In^+o} — az In^+ -iont tartalmazó komplexek koncentrációja az indium korongelektrod közvetlen közelében. c_{In^+o} értékére az (5) és (6) egyenletekből a következő adódik:

$$c_{In^+o} = C_{(InH_2O)o} + c_{(InA)o} = K_4 \theta_1 c_{H_2O}^{n-1} + K_8 \theta_3 c_{A^-}^{(m-1)} \quad (15)$$

1. táblázat

$X' = 2,0 \text{ A dm mol}^{-1} \text{ min}^{1/2}$	$k_{a6} = 10^6 \text{ A dm mol}^{-1}$
$f = 900 \text{ min}^{-1}$	$k_{k6} = 10^5 \text{ A dm}^{-2}$
$N = 0,4$	$K_2 = 10 \text{ mol dm}^{-3}$
$r_1 = 0,025 \text{ dm}$	$K_4 = 10 (\text{mol dm}^{-3})^{-1}$
$k_{a1} = 0,02 \text{ A dm mol}^{-1}$	$K_8 = 0,01 (\text{mol dm}^{-3})^{-2}$
$k_{k1} = 10^7 \text{ A dm}^{-2}$	$n = 2$
$k_{a3} = 10 \text{ A dm}^{-2}$	$m = 3$
$k_{a7} = 10^2 \text{ A dm mol}^{-1}$	$c_{H_2O} = (55-8\sum c_B) \text{ mol dm}^{-3*}$

*Egyes esetekben $8\sum c_B > 55$ adódik. Ilyenkor $c_{H_2O} = 0 \text{ mol dm}^{-3}$ értékkel számoltunk.

A (15), a (14), valamint a (7) és (9) egyenletek kombinációjával I_R értékére a következő összefüggés adódik:

$$I_R = 2 r_1^2 \pi N X \frac{k_{a1} c_{H_2O}^n c_{K_4} + k_{a6} c_{A-}^m c_{K_8}}{k_{a6} c_{A-} c_{CB}} \quad (16)$$

A jelölés megegyezik a korábban használtakkal.

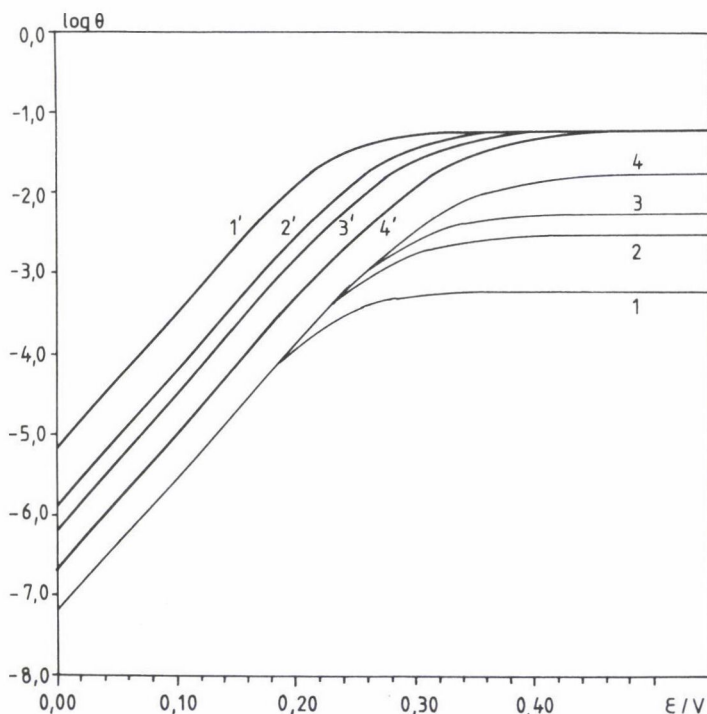
Forgó korongelektrodot, illetve forgó gyűrűs korongelektrodot feltételezve a (13) és (16) egyenlet alapján a polarizációs görbe, azaz a j áramsűrűség (illetve ennek logaritmus) és az \mathcal{E} elektródpotenciál közötti kapcsolat, valamint I_R (vagy $\lg I_R$) az \mathcal{E} korongpotenciál függvényében szimulálható. A számításokhoz az 1. táblázatban feltüntetett paraméter értékeket használtuk fel.

A számítások során c_B -vel az elektrolitoldatban levő egyes oldott elektrolitok koncentrációjának a mérőszámát jelöltük. $\sum c_B$ értékét, c_{H^+} , illetve $c_{A-} \leq 3,0 \text{ mol/dm}^3$ esetén mindig 3,0-nak vettük, ami állandó ionerősséget jelent. (Az idézett irodalmi adatok is ilyen körülmények között végrehajtott mérések eredményei.) A számolásnál használt c_{H^+} és c_{A-} nagyságát az ábraalírásokban közöljük. Az n értéknek kettőt választottuk, mivel ennek ez a felírt séma szerinti minimális értéke. Az $m = 3$ választást hasonló megfontolás mellett az is indokolja, hogy az irodalmi adatok szerint $11/$ az In^+ a koordinációs szférájában három Cl^- -iont köt meg. Az elektrokémiai reakciók α átlépési tényezőjét minden esetben 0,5-nek tekintettük.

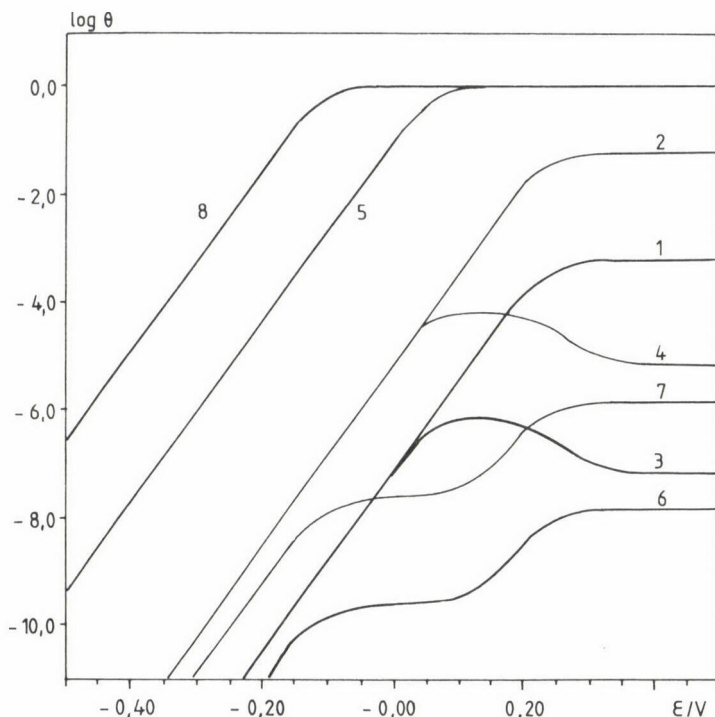
A kinetikai görbék szimulációja

Az 1. ábrán mutatjuk be a (7) és (8) összefüggés alapján számolt θ_1 és θ_2 értékét (illetve ezek logaritmusát) az elektródpotenciál függvényében az oldat különböző savkoncentrációja mellett. A kiindulási feltételezéseknek megfelelően θ_1 mindig lényegesen kisebb, mint θ_2 . Az is látható, hogy a savkoncentráció növekedtével kis anódos polarizációkor adott potenciálnál θ_2 értéke csökken, θ_1 nem változik, nagy anódos polarizációkor pedig ugyanilyen feltételeknél θ_1 nő és θ_2 változatlan marad. θ_1 és θ_2 értéke is a potenciálnak a pozitív irányba való eltolódásakor kezdetben nő, majd a potenciál változásával nem változik.

A 2. ábrán bemutatott, a (7)–(9) egyenletek alapján számolt görbék az aktív anionnak az adszorpcióra kifejtett hatását kívánják bemutatni. Az ábra szerint az aktív A^- anion már kis koncentrációnál ($0,01 \text{ mol/dm}^3$) gyakorlatilag teljesen kiszorítja a felületről az $(\text{InH}_2\text{O})^+$ és az (InOH) specieseket.



1. ábra. A (7) és (8) egyenlet alapján számolt $\lg \theta_1$ (1–4 görbék) és $\lg \theta_2$ (1'–4' görbék) az E elektródpotenciál függvényében különböző savkoncentrációnál, $c_{A^-} = 0 \text{ mol/dm}^3$ esetén. $c_{H^+}/\text{mol dm}^{-3}$: 1,1' – 0,1; 2,2' – 0,5; 3,3' – 1,0; 4,4' – 3,0. $f = 900 \text{ min}^{-1}$

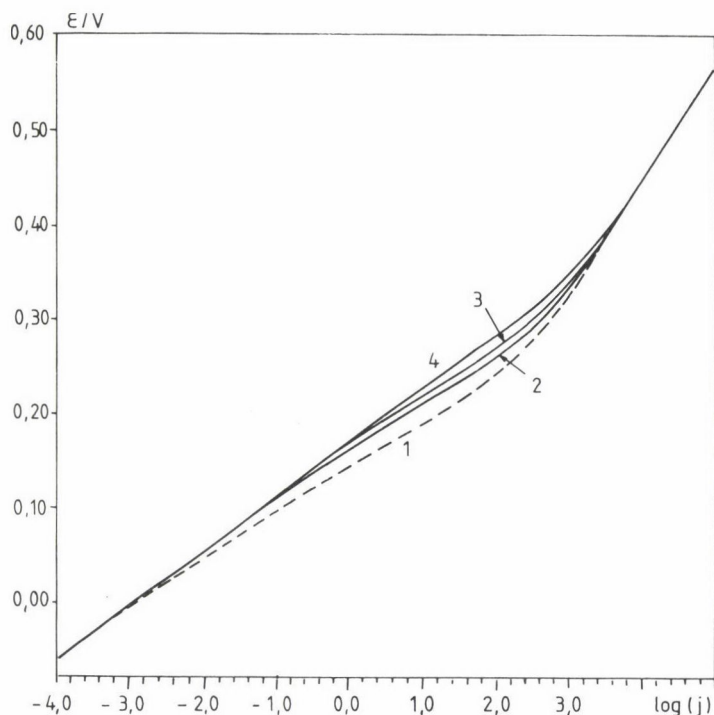


2. ábra. A (7)–(9) egyenlet alapján számolt $\lg \theta_1$ (1, 3, 6 görbe), $\lg \theta_2$ (2, 4, 7 görbe) és $\lg \theta_3$ (5, 8 görbe) az elektródpotenciál függvényében. $c_{H^+} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. $c_A/\text{mol dm}^3$: 1,2 – 0; 3, 4, 5 – 0,01; 6, 7, 8 – 6,0. $f = 900 \text{ min}^{-1}$

Az is megállapítható az ábrából, hogy θ_3 negatív potenciálokon potenciál pozitív irányú változásakor nő, azonban az A^- koncentrációjától függően, adott potenciálértéktől kezdve konstanssá válik és értéke gyakorlatilag egy lesz.

A 3. ábrán mutatjuk be a (13) egyenlet alapján számolt $\lg j - E$ polarizációs görbéket különböző savkoncentrációk esetén, ha az aktív A^- -ionok nincsenek jelen. E görbék menetében a fémoldódás lépcsős mechanizmusára jellemző meredekségváltozások ("törések") figyelhetők meg, amelyeket korábban kísérletileg is észleltek /4, 5, 6/. A szimulált görbe tükrözi azt a tapasztalati tényt is, hogy a savasság csökkenése egy adott potenciálintervallumban növeli az anódos oldódás sebességét.

A 4. ábrán látható a forgó korongelektród fordulatszám-változásának a polarizációs görbe lefutására gyakorolt hatása. A szimulált görbéknek kísérleti eredményekkel való kvalitatív összevetésére (lásd az 5. ábrán) két különböző fordulatszámnál meghatározott polarizációs görbét mutatunk be /5/. A számolt és a kísérleti görbék hasonlósága szembeötlő.

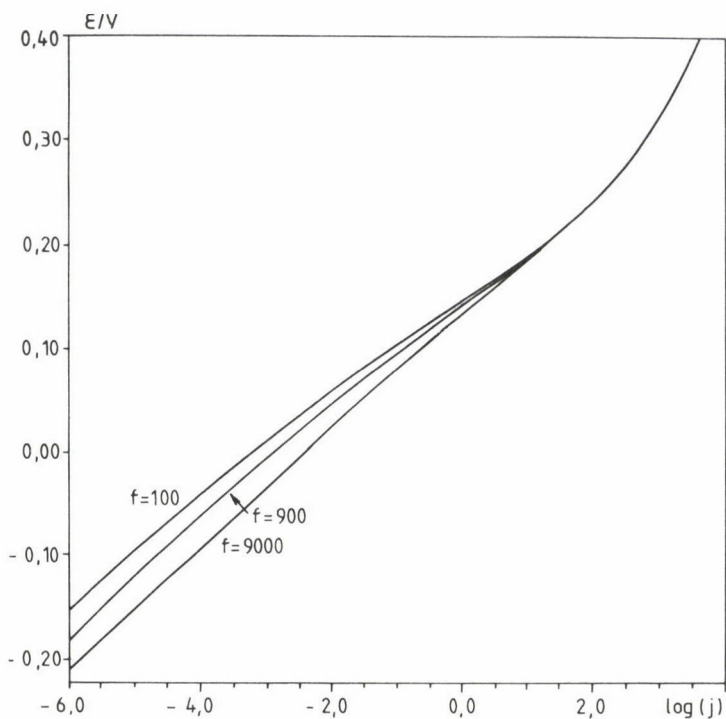


3. ábra. Számolt polarizációs görbék aktív aniont nem tartalmazó, különböző savasságú elektrolitoldatokban. $c_{H^+}/\text{mol dm}^{-3}$: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 3,0. Itt és a további számolt görbéken (j) – az áramsűrűség mérőszáma

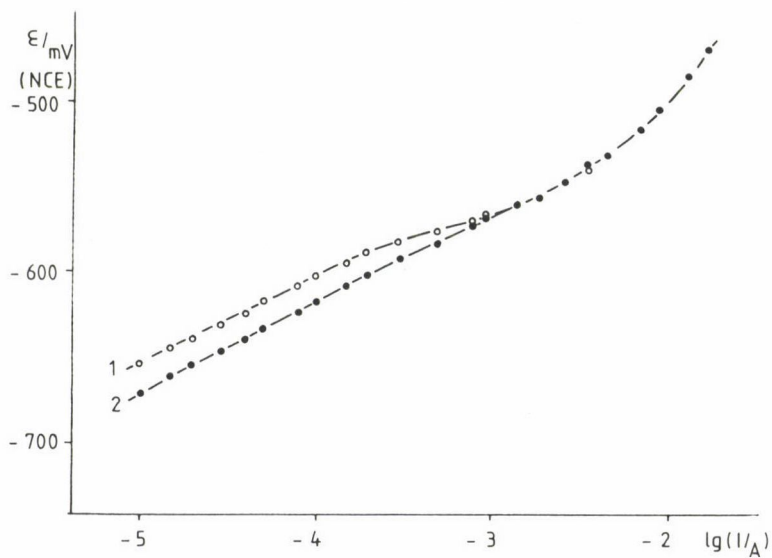
A 6. ábrán a (16) egyenlet segítségével számolt $\lg I_R - E$ görbék láthatók, az elektrolitoldat különböző savkoncentrációjánál, $c_{A^-} = 0$ esetén. A 6. ábrán levő görbék összhangban vannak a korábbiakban említett kísérleti eredményekkel, amelyek szerint az In^+ -ionok koncentrációja az oldódó indium felületénél az oldat savasságának növekedtekor nő. Ezt illusztrálják a 7. ábrán bemutatott kísérleti eredmények /7/.

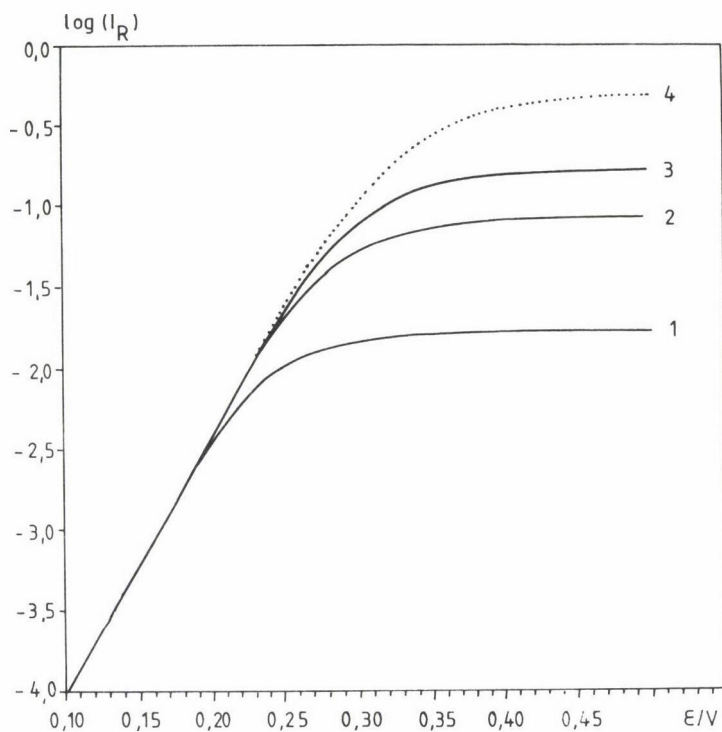
Az aktív A^- anion hatását a polarizációs görbék lefutására a 8. ábrán feltüntetett, a (13) egyenlet alapján számolt adatok mutatják. Az ábrából látható, hogy a szimuláció eredményeként kapott görbék szerint, adott elekt-

5. ábra. Az elektród fordulatszámának a hatása az indium polarizációs görbéjére $2,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ HClO}_4 + 1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaClO}_4$ összetételű oldat esetén. f/min^{-1} : 1 – 140; 2 – 1030. $t = 0^\circ\text{C}$, $r_1 = 0,025 \text{ dm}$

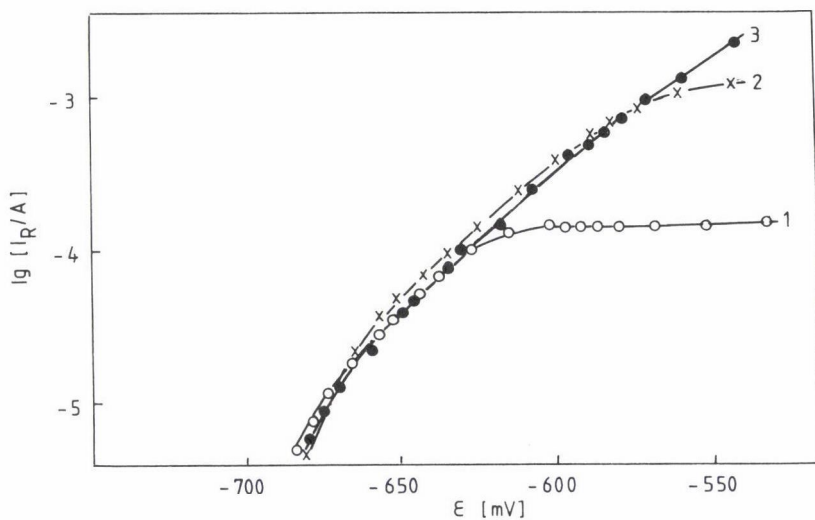


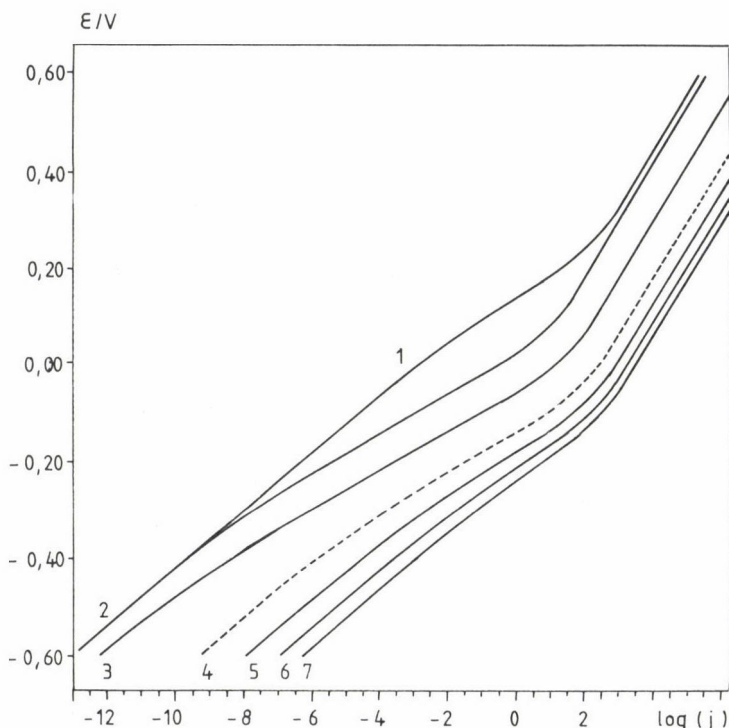
4. ábra. Az elektród fordulatszámának hatása a számolt polarizációs görbére. $c_{H^+} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; f/min^{-1} : 1 – 100; 2 – 900; 3 – 9000





6. ábra. A szimulált $\lg(I_R)$ - E görbék a savkoncentráció változtatásakor. $c_{H^+}/\text{mol dm}^{-3}$:
 1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1,0; 4 - 3,0. (I_R) - a gyűrűáram mérőszámát jelenti

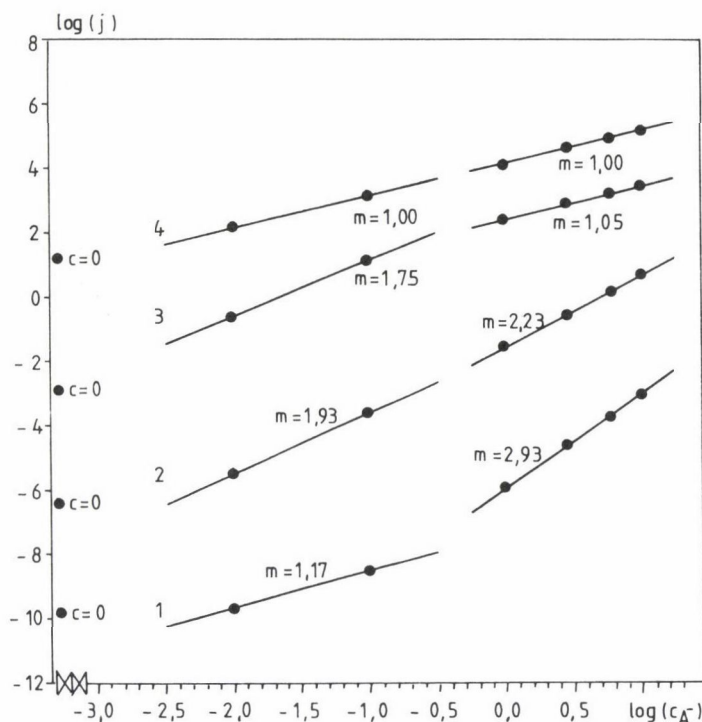




8. ábra. Számolt polarizációs görbék $c_{H^+} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ esetén c_{A^-} változtatásakor.
 $c_{A^-}/\text{mol dm}^{-1}$: 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,1; 4 — 1,0; 5 — 2,9; 6 — 6,0; 7 — 10,0

ród-potenciálnál, megnő az anódos oldódás sebessége. A 8. ábra adataiból megszerkeszthető a különböző elektródpotenciálokhoz tartozó $\lg j - \lg c_{A^-}$ összefüggés. Ezt tüntettük fel a 9. ábrán. Az így kapott egyenesek hajlásszögének tangense megadja az indium anódos oldódásának az A^- anionra vonatkoztatott reakciórendjét. Az egyenesnek tekinthető szakaszokból számított reakciórendet feltüntettük a 9. ábrán. A reakciórend eszerint az elektródpotenciáltól, illetve az A^- anion koncentrációjától függően 1 és 3 között változik, azaz megegyezik az irodalomban, a vizsgált reakció esetén, a halogenidionok reakciórendjére közölt értékkel /4/.

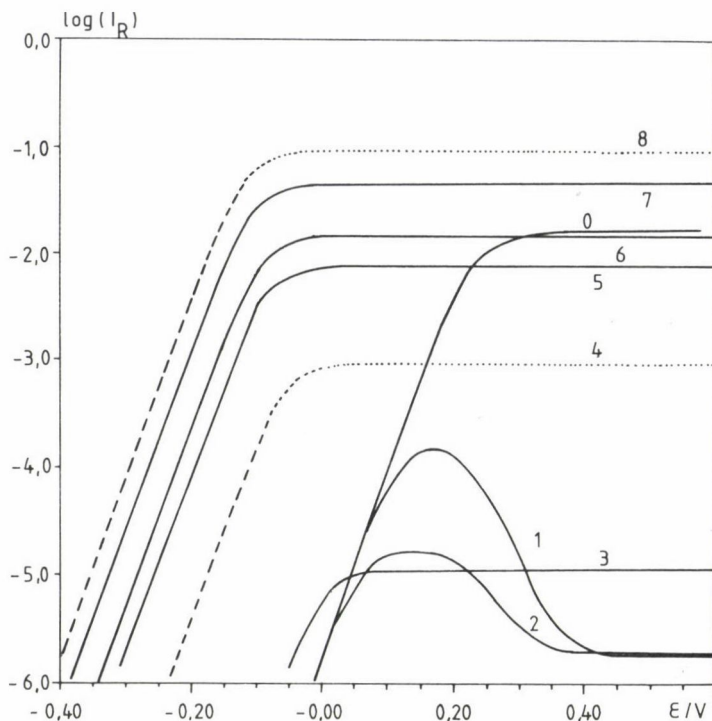
7. ábra. Kísérleti $\lg I_R - E$ görbék a savkoncentráció változtatásakor. $c_B = 3$; $c_{A^-} = 0$;
 1 — $0,04 \text{ mol/dm}^3 \text{ HClO}_4$; 2 — $0,7 \text{ mol/dm}^3 \text{ HClO}_4$; 3 — $3,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ HClO}_4$. $f = 1080 \text{ min}^{-1}$,
 $t = 20^\circ \text{C}$, $r_1 = 0,025 \text{ dm}$



9. ábra. A számolt $\lg(j) - \lg(c_{A-})$ összefüggések különböző elektródpotenciálknál. E/V : 1 — $-0,4$; 2 — $-0,2$; 3 — 0 ; 4 — $+0,2$. Az egyenesnek tekinthető szakaszokon feltüntettük az A^- anionra vonatkozó reakciórendet. (c_{A-}) az A^- koncentrációjának a mérőszámát jelenti

A 10. ábrán a (16) összefüggés alapján, az 1. táblázat adatainak felhasználásával számolt I_R logaritmusát ábráztuk a korongpotenciál függvényében, különböző c_{A-} koncentrációk mellett. Mint az ábrából látható, igen kis mennyiségű anion adagolásakor adott elektródpotenciálnál I_R értéke igen nagymértékben lecsökken, majd az A^- koncentrációjának további növelésekor nő. Elegendően nagy aktív anionkoncentráció esetén I_R értéke elérheti, sőt meg is haladhatja a $c_{A-} = 0$ esetén számoltat. Tehát az általunk feltételezett reakciósor alapján számolt eredmények összhangban vannak a 4. pontban leírt kísérleti eredményekkel, amelyek szerint kevés aktív anion adagolása erősen lecsökkenti $c_{In,o}^{+}$ értékét, nagy c_{A-} esetén pedig $c_{In,o}^{+}$ nagymértékben megnövekedhet. Az elmondottakat a 11. ábra is illusztrálja, ahol $\lg I_R$ értékét tüntettük fel $\lg c_{A-}$ függvényében, különböző potenciálknál.

Megállapítható, hogy az 1–9. reakciósor alkalmas az anódos indiumoldódás kinetikájának a tárgyalására. A reakciósor alapján levezetett összefügg-

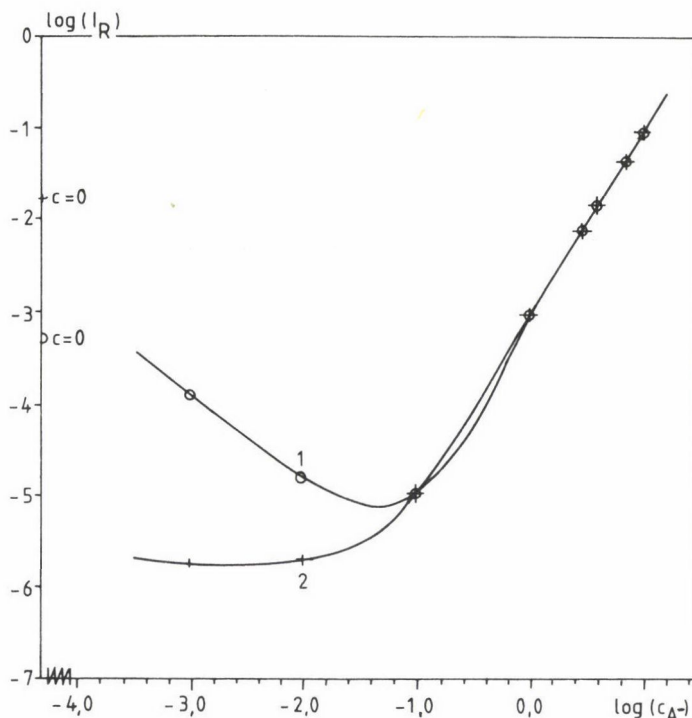


10. ábra. A szimulált $\lg(I_R)$ - E görbék $c_{H^+} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ esetén, a c_A -változtatásakor.
 $c_A/\text{mol dm}^{-3}$: 0 – 0,0; 1 – 0,001; 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 1,0; 5 – 3,0; 6 – 4,0; 7 – 7,0;
 8 – 10,0

gésekből számolt görbék jó összhangban vannak a kísérleti vizsgálatok során kapott eredményekkel.

Megállapítható továbbá, hogy a felírt reakciósor jó példa arra is, hogy miképpen lehet egységesen tárgyalni a fémek hidroxid- és anionos mechanizmussal bekövetkező oldódását.

E közlemény az OTKA 2113. sz. pályázat támogatásával készült.



11. ábra. A számolt $\lg(I_R) - \lg(c_{A-})$ görbék különböző elektródpotenciáloknál. E/V : 1 – 0,15; 2 – 0,45. Az ordinátán a $c_{A-} = 0 \text{ mol/dm}^3$ -hez tartozó $\lg I_R$ értékeket is jelöltük

Összefoglalás

Modellt dolgoztunk ki az indium anódos oldódására, ha az hidrox- és anionos mechanizmussal játszódik le. A modell alapján számolt (szimulált) görbék összhangban vannak az indium oldódásakor megállapított kísérleti tényekkel. (A polarizációs görbék lefutása, az oldat savasságának, az aktív anionok koncentrációjának, valamint az elektród fordulatszámának hatása az indiumoldódás kinetikájára.)

Summary

A model which is valid for hydroxi and anionic mechanisms of the anodic dissolution of indium has been worked out. The curves simulated (computed) on the basis of the model are in agreement with the experimental results of indium dissolution. (The shape of polarization curves, the effect of the solution's acidity, concentration of active anions, rotation speed of the electrode on the kinetics of indium dissolution.)

Irodalom

1. **N. Sato:** Corrosion, 45, 354 (1989).
2. **Losev, V. V., Molodov, A. I.:** Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements (Ed. A. J. Bard), M. Dekker, Inc. New York a Basel, 1976. Vol. 6. p. 1.
3. **Piercy, R., Hampson, N. A.:** J. of Applied Electrochemistry, 5, 1 (1975).
4. **Losev, V. V., Molodov, A. I.:** Itogi i Nauki Tyehnyiki, Elektrohimiya, 8, 25 (1972).
5. **Kiss, L., Szalma, J., Farkas, J., Kovács, P.:** J. Electroanal. Chem., 180, 315 (1984).
6. **Kiss, L.:** Electrochemical Dissolution of Metals, Elsevier, Amsterdam, 1988. p. 260.
7. **Szalma, J., Farkas, J., Kiss, L., Joó, P., Szabó, M.:** Acta Chim. Hung., 115, 53 (1984).
8. **Markosian, G. N., Molodov, A. I.:** Elektrohimiya, 14, 1858 (1987).
9. **Kozin, L. F., Kozina, S. A., Lepesov, K. K.:** Ukr. Chim. Zurn., 47, 234 (1981).
Kobrand, E. E., Kozin, L. F.: Ibid, 48, 1052 (1982).
11. **Saidman, S. B., Belloq, E. C., Bessone, J. B.:** Electrochim. Acta, 35, 329 (1990).
Saidman, S. B., Bessone, J. B.: Ibid, 36, 2063 (1991).
12. **Kozin, L. F., Lepesov, K. K., Nagibin, S. N., Kozina, S. A.:** Coll. Czech. Chem. Commun., 48, 115 (1983).

KOLLOID DISZPERZIÓK FLOKKULÁLTATÁSA NEUTRÁLIS POLIMEREK ELEGYEIVEL, I.
A POLIMERHÍD-KÉPZŐDÉS HATÁSA A FLOKKULÁLÁS KINETIKÁJÁRA*

CSEMPESZ FERENC, ROHRSETZER SÁNDOR

(Eötvös Loránd Tudományegyetem Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék,
1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 2.)

Érkezett: 1992. január 3-án

Kolloid diszperziók és polimerek közötti kölcsönhatás vizsgálatának megkülönböztetett jelentőséget ad az a tény, hogy a diszperzióközegben oldott makromolekulák számottevően módosíthatják a részecske/közeg határfelületek sajátságait, és ezáltal a termodinamikailag nem állandó diszperziók kinetikai állandósága széles intervallumban szabályozható /1—4/. A szintetikus és természetes eredetű makromolekulás anyagok ezen sajátságait a gyakorlatban is széles körben — a gyógyszer-, élelmiszer-, festék-, papíriparban, a növényvédőszer-gyártásban, a mezőgazdaságban talajszerkezet-javításra, környezetvédelmi célokra stb. — eredményesen hasznosítják /5, 6/.

Flokkulálás a részecskefelületeken adszorbeálódó makromolekulákkal (hídkötéses "bridging" flokkulálás), és nem adszorbeálódó makromolekulákkal (kiszorításos "depletion" flokkulálás) egyaránt előidézhető. A kis felületi borítottságoknál végbemenő hídkötéses flokkulálás során a makromolekula különböző szegmensei egyidejűleg két (vagy több) részecske felületén adszorbeálódva polimer hídkötéseket létesítenek a részecskék között, amelyek elektrosztatikus taszító potenciál ellenében is képesek lehetnek a részecskék együtt tartására /7, 8/. A "depletion" flokkulálást annak tulajdonítják, hogy a diszperzió közegében oldott, nem adszorbeálódó makromolekulákat az ütköző részecskék kiszorítják a részecskefelületek közötti térrészből, aminek következtében vonzás lép fel a részecskék között /9/.

Munkánkban a neutrális polimerek biner elegyeivel történő flokkuláltatás néhány jellemző sajátságának tárgyalására szorítkozunk. Azt kívánjuk első-

*"Polimerek kolloid rendszerekben" címmel Veldhovenben (Hollandia) rendezett nemzetközi konferencián angol nyelven elhangzott előadás bővített változata

sorban bemutatni, hogy a különböző kémiai felépítésű makromolekulák szimultán adszorpciója során kialakuló elegyadszorpciós réteg sajátságai hogyan tükröződnek a flokkulálás kinetikájában. Ezek a tényezők a flokkulált állapot létrehozását célzó számos ipari és mezőgazdasági művelet (pl. flotálás, víztisztítás, gyógyszer és növényvédőszer szuszpenziók formálása) szempontjából is alapvető fontosságúak.

Kísérleti anyagok és módszerek

Arzén(III)-szulfid szol

A szolt $20 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ töménységű arzénessav oldat kén-hidrogén gázzal való telítésével állítottuk elő laboratóriumi hőmérsékleten /10/. A szolrészecskék töltésselőjele negatív, az elektronmikroszkóppal meghatározott átlagos sugár 11 nm. A flokkulálás-kinetikai mérésekhez használt híg szolt 1 mM töménységű arzénessav oldattal stabilizáltuk.

Ezüstjodid szol

10^{-2} M töménységű AgNO_3 és KI oldatok állandó sebességgel történő, többszöri egymásba öntésével készült standardizált feltételek mellett /11/. Minden kísérlethez frissen előállított szolt használtunk, a stabilizáló KI felesleg 10% volt. A jodidfelesleg miatt a szolrészecskék negatív töltésselőjelűek. Elektronmikroszkópos felvételek alapján a részecskék szám szerinti átlagsugara 12,5 nm.

Polisztirol latex

A latex sztirol emulziós polimerizációjával, Vanderhoff módszere szerint készült /12/. Az Aerosol MA emulgeátor és $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ iniciátor felhasználásával előállított monodiszperz, gömb alakú részecskék töltésselőjele negatív, felületi töltéssűrűsége $3,41 \text{ } \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ volt. Az elektronmikroszkóppal meghatározott részecskesugár 66 nm.

Polimerek

	$10^{-4} \cdot \overline{M}_w \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$
MC-1 (Tylose MH50 metilcellulóz)	7,4
MC-2 (Tylose MH200 metilcellulóz)	11,4
PVA-1 (Rhodoviol 16/20 polivinil alkohol)	9,7
PVA-2 (Rhodoviol 30/20 polivinil alkohol)	10,8
PVP-1 (GAF K-30 polivinil pirrolidon)	3,2
PVP-2 (GAF K-60 polivinil pirrolidon)	15,3

A polimerek frakcionálatlan termékek. Relatív molekulatömegüket (M_w) a szedimentációs állandóból, MOM 3180 típusú ultracentrifugával határoztuk meg.

A flokkulálás kinetikai vizsgálata

Elektrolitok hatására (polimer nélkül) bekövetkező koagulálás és a polimerek által elektrolit jelenlétében előidézett flokkulálás időbeli lefolyását kis töménységű szolokon (AgI : $3,13 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, As_2S_3 : $1,06 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) és polisztirol latexen (PST: $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) Reerink és Overbeek /13/ módszerével tanulmányoztuk. Speciális küvetában "pillanatszerűen" elegyítettük a diszperziót és az elektrolitot, majd írószerkezettel ellátott MOM 410-es spektrofotométerrel folyamatosan mértük az abszorbancia (A) időbeli változását. Az elegyítés és az abszorbancia-mérés kezdete között eltelt idő átlagosan 2 s volt.

A polimert tartalmazó diszperziók flokkuláltatását 1 órás adszorpciós periódus előzte meg. A kiindulási polimertöménységeket úgy választottuk meg, hogy ezen időtartam alatt a diszperzióhoz adott makromolekulák teljes mennyisége adszorbeálódjék a részecske/közeg határfelületeken /10, 11/. Az "egyensúlyi polimerkoncentráció" a diszperzióközegben tehát egy-egy polimer egyedi adszorpciója és a polimer párok biner elegyekből történő adszorpciója után is gyakorlatilag zérus volt.

A flokkulálás (koagulálás) sebességi állandója (k) a diszperzió zavarosságának időbeli változásából a

$$\left(\frac{d\tau}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = K n_0^2 V^2 k = \text{konst} \cdot k^*$$

összefüggés alapján számítható, ahol

K optikai állandó,

τ a diszperzió zavarossági koefficiense,

n_0 az egységnyi térfogatú diszperzióban lévő részecskék száma,

V pedig egy részecske térfogata.

Kis töménységű diszperziók zavarossági koefficiense (τ) adott hullámhosszon egyenesen arányos a mért abszorbanciaértékkel:

$$A = \tau \ell / 2,303,$$

ahol ℓ az optikai úthossz.

Az optikai állandó pontos ismerete nélkül az abszorbancia (A)-idő (t) görbék kezdeti lineáris szakaszának iránytangenséből a tényleges sebességi állandótól egy számfaktorban különböző, de azzal arányos k^* sebességi állan-

dó határozható meg. A diszperzió stabilitási tényezője (W) az ún. gyors és a lassú koagulálás, illetve flokkulálás sebességi állandójának hányadosából számítható:

$$W_{ss} = k_0/k^* \quad \text{és} \quad W_f = k_0/k_p^*.$$

Az összefüggésekben W_{ss} a polimer nélküli diszperzió, W_f a polimerrel flokkuláltatott diszperzió stabilitási tényezője, k_0 a polimer nélküli diszperzió ún. gyors koagulálásának, k^* a lassú koagulálás, k_p^* pedig a polimer jelenlétében mért "lassú" flokkulálás sebességi állandója.

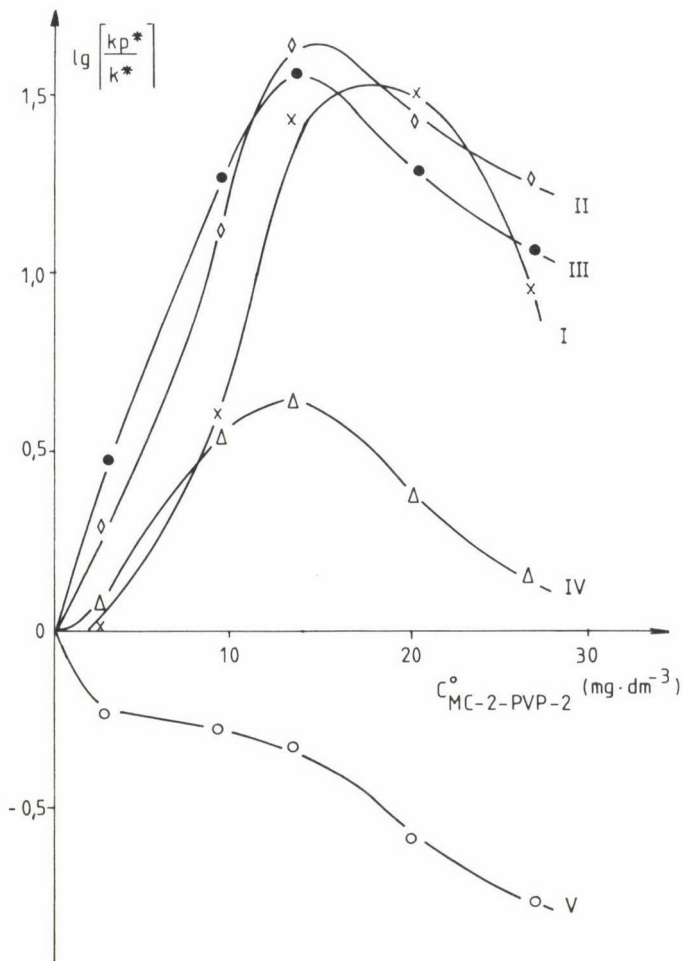
Kísérleti eredmények és értékelésük

Diszperziók flokkuláltatása

A hídkötés-elméletek /1, 14, 15/ által jószolt és általánosan elfogadott tény, hogy neutrális polimerek kis töménységben (kis felületi borítottságoknál) elősegítik, nagy borítottságoknál gátolják a részecskék aggregálódását. Adott nagyságú elektrosztatikus potenciálgát (állandó ionerősség) mellett az elméleti megfontolások szerint annál hatékonyabb a flokkulálás, minél több vagy hosszabb szabad láncrész (ún. tail szegmens) nyúlik a részecskék felületéről az oldatba. A flokkulálási sebesség mérése így közvetve a szilárd/folyadék határfelületen adszorbeálódott makromolekulák konformációjáról, pontosabban a hídkötések kialakítására képes láncrészek viszonylagos méretéről is információt nyújt.

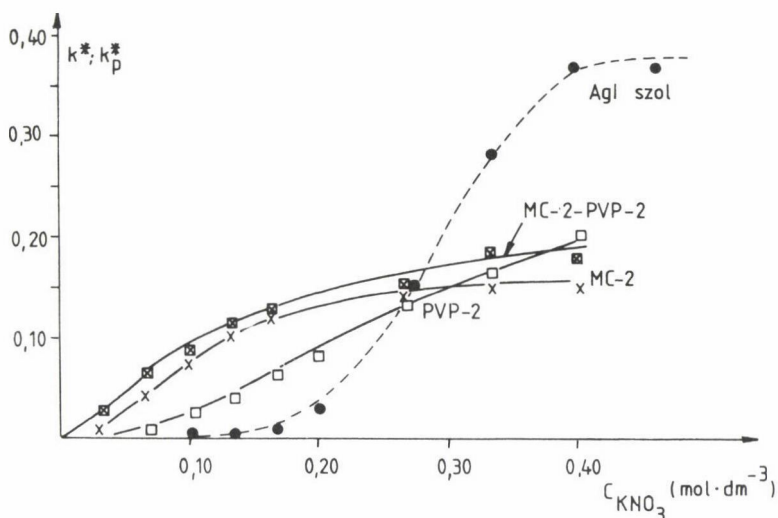
Az egyedi polimerek és 1:1 tömegarányú binér elegyeik flokkuláltató hatását $2,6\text{--}30 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ kiindulási töménységtartományban a flokkulálási sebesség és a polimer nélküli diszperzió koagulálási sebességének viszonya alapján jellemeztük. Egy-egy polimerkoncentrációnál változó elektrolittöménység mellett meghatároztuk a flokkulálás (k_p^*), illetve polimer nélkül a koagulálás (k^*) sebességi állandóját.

Az 1. ábrán példaként bemutatott flokkulációs görbék -- a hídkötés elméletekkel teljesen egyezően -- a flokkulálási sebességnek a polimertöménységgel (c_0) való jellegzetes maximum függvény szerinti változását szemléltetik. Külön is említést érdemel azonban az ionerősség szerepe a flokkulálási folyamatban. Látható, hogy a közegbeli elektrolittöménység növelésekor a flokkulálási sebesség a koagulálás sebességéhez képest kezdetben nő (I., II. görbe), majd egyre csökken (III., IV. görbe), és bizonyos elektrolittöménység felett (V. görbe) a polimerek oldatbeli koncentrációjuktól függetlenül



1. ábra. 1:1 tömegarányú MC-2-PVP-2 elegy hatása AgI szol flokkulálási sebességére különböző polimer- és elektrolittöménységeknél.
 $/C_{AgI} = 31,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $C_{KNO_3} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$: I: 0,03, II: 0,13, III: 0,17, IV: 0,27, V: 0,40/

csak csökkentik a részecskeaggregálódás sebességét $/\lg(k_p^*/k^*) < 0/$. Érvényét veszíti tehát az az általánosan elfogadott nézet, mely szerint a polimerek kis töménységben érzékenyítő hatást fejtenek ki a diszperziókra. A vizsgált polimerek ugyanis kis felületi borítottságoknál is csak hígabb elektrolitoldatokban segítik elő a részecskék aggregálódását, ahol $\lg(k_p^*/k^*) > 0$. Más megfogalmazásban ez azt jelenti, hogy az ún. optimálisnál (a flokkulálási maximumnak megfelelő) kisebb polimer mennyiségek az elektrosztatikus potenciálgát nagyságától függően érzékenyítő és védő hatást egyaránt kifejthetnek a diszperzióra.



2. ábra. AgI szol koagulálási (----) és flokkulálási (—) sebességének változása a közegbeli elektrolittöménység függvényében ($C_p^0 = 13,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$; $C_{\text{AgI}} = 31,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)

A 2. ábra közel azonos molekulatömegű egyedi polimerek és 1:1 tömegarányú elegyük flokkuláltató hatásában lévő különbségeket szemlélteti konstans (a flokkulálási maximum környezetében kiválasztott) polimertöménységnél, változó ionerősség mellett.

Az ábra az elektrolitok ismert hatását mutatja, vagyis az ionerősség növelésével a polimer nélküli koagulálás (szaggatott vonal), és a flokkulálás (folytonos vonal) sebessége is nő. A koagulálási és a flokkulálási sebességgörbék összehasonlításakor az a lényeges — közvetlenül egyik flokkulálási elmélet által sem jelzett — megállapítás tehető, hogy neutrális polimerekkel (beleértve biner elegyeiket is) csak a lassú koagulálás sebessége (ahol $k^* < k_p^*$) növelhető, de a legnagyobb flokkulálási sebesség is kisebb, mint a polimer nélküli szol gyors koagulálási sebessége ($k^* > k_p^*$ a görbék telítési szakaszán). Ugyanez a megállapítás tehető As_2S_3 szollal és PST latexszel végzett vizsgálataink eredménye alapján is /16/.

Ezen túlmenően a 2. ábra igazolja azt a korábbi vizsgálatainkban /10, 11/ bemutatott figyelemre méltó tényt, hogy polimerelegyekkel már a flokkulációs folyamat kezdeti szakaszában is szinergetikus hatás érhető el. Az 1:1 tömegarányú metilcellulóz-polivinil pirrolidon elegy nagyobb flokkulálási hatékonysága (széles elektrolittöménység intervallumban) az egyedi polime-

rekkel és az eleggyel meghatározott flokkulálási sebességgörbék összevetése alapján egyértelműen megállapítható.

A gyakorlati alkalmazás szempontjából figyelmet érdemel, hogy a polimerrekkel történő flokkuláltatás akkor igazán gazdaságos, ha csak olyan mennyiségű elektrolitot adunk a diszperzióhoz, amely az elektrosztatikus potenciálgátat nem szünteti meg teljesen, vagyis ahol $k_p^* - k^*$ maximális. Polimerek alkalmazásának ugyanis az az egyik fő célja, hogy a flokkulum ne rediszpergálódjon pl. szűréskor.

A flokkulálás kinetikai értelmezése

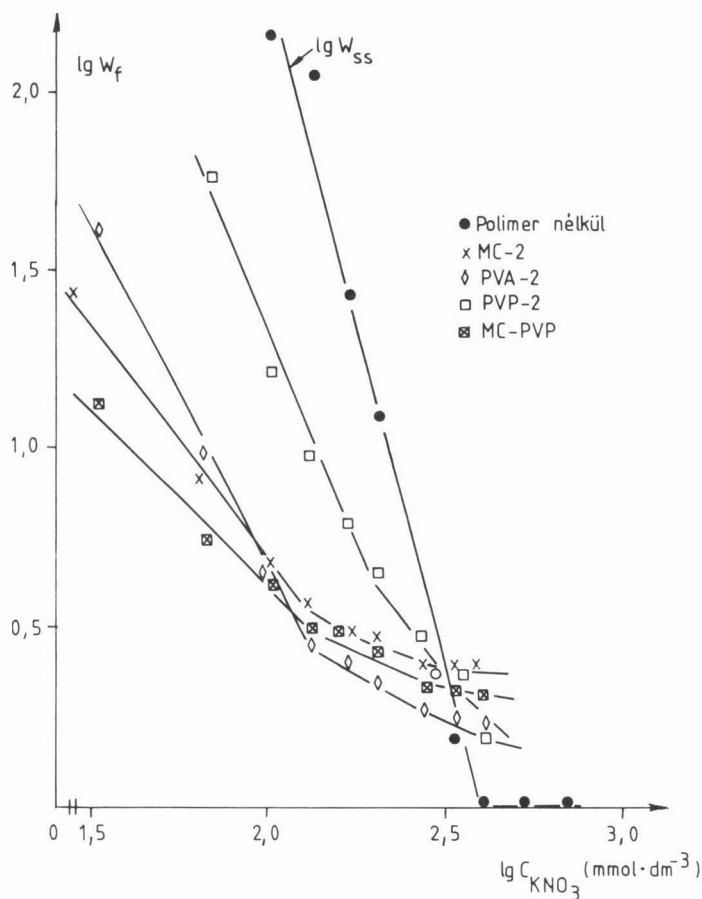
Adszorbeált polimerek érzékenyítő vagy flokkuláltató hatását leginkább a flokkulálási sebességnek a felületi borítottságtól (θ) való függését leíró kinetikai elméletek /1, 14, 15/ alapján kísérlük meg értelmezni. Ezek, a részecskék között lehetséges összes, és a hatékony ütközések arányának figyelembevételén alapuló elméletek azonban más-más függvénykapcsolatot állapítanak meg az ütközési hatékonyság és a felületi borítottság (θ) között.

A flokkulálási sebességi állandókban a részecskék közötti elektrosztatikus és a polimer-adszorpciós rétegek sztérikus kölcsönhatása együttesen tükröződik. Emiatt elméletileg nehéz megjósolni, hogy például a polimer-hídképződés hogyan függ az elektrosztatikus potenciálgát nagyságától, vagy hogy adott ionerősségnél mért flokkulálási sebesség létrehozásában milyen rész tulajdonítható a polimer-hídkötéseknek, illetve a polimer adszorpció által a van der Waals-féle vonzási és az elektrosztatikus taszítási potenciálokban előidézett változásnak. Az előbbieken bemutatott flokkulálás-kinetikai eredményeink azonban — a részecskék közötti elektrosztatikus és sztérikus kölcsönhatások szétválasztásán alapuló — Ash- és Clayfield-féle kinetikai elmélet /14/ alapján bizonyos feltételezésekkel kellőképpen értelmezhetők.

Kolloid diszperziók koagulálási sebességét polimer nélkül elősorban az elektrosztatikus potenciálgát nagysága szabja meg, ami a Fuchs /17/ által bevezetett W stabilitási tényezővel is jellemezhető:

$$W = \int_{2a}^{\infty} \exp \left[-V(r) / kT \right] \frac{dr}{r^2}.$$

Az összefüggésben r a két részecske tömegközéppontja közötti távolság, $V(r)$ pedig a részecskék között ható eredő potenciál. A koagulálási (W_{ss}) és a flokkulálási folyamat (W_f) stabilitási tényezői különböző ionerősségeknél közvetlenül számíthatók a kísérletileg mért sebességi állandókból. A 3. áb-



3. ábra. AgI szol polimer nélkül (●), MC-2 (x), PVA-2 (◇), PVP-2 (□) oldatban és 1:1 tömegarányú MC-2-PVP-2 elegyben (⊠) meghatározott stabilitási görbéi ($C_p^0 = 13,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)

rán az elektrolittal koaguláltatott ($\lg W_{ss} - \lg C_e$) és az optimális töménységű polimerrel flokkuláltatott ($\lg W_f - \lg C_e$) AgI szol stabilitási görbéit együtt tüntettük fel.

A polimer nélkül koaguláltatott diszperzió esetében, amikor elsősorban az elektrosztatikus potenciálgát akadályozza a részecskék aggregálódását, a stabilitási görbék kezdeti lineáris szakaszának meredekségéből a diffúz kettősrétegek közötti taszító hatást meghatározó Stern-potenciál (ψ_d) számítható [13]. Polimerek jelenlétében a Reerink--Overbeek-féle összefüggés alapján számított " ψ_d " értékek a kettősrétegek taszítási potenciáljának kvantitatív jellemzésére már nem alkalmasak, közvetve azonban azt tükrözik, hogy a határfelületi polimerreteg hogyan módosítja a részecskék közötti kölcsönha-

1. táblázat

AgI részecskék Stern-potenciálja (Ψ_d), elektrokinetikai potenciálja (ξ) és a polimeradszorpciós rétegvastagságok (Δ)
 $(C_p^0 = 13,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3})$

Polimer	$\frac{d \lg W}{d \lg C_e}$	Ψ_d (mV)	ξ (mV)	Δ (nm)
—	-4,08	-43,3	-42 ± 3	—
MC-2	-1,65	(-27)	-29 ± 3	~ 10
PVA-2	-2,09	(-30)	-36 ± 3	~ 6
PVP-2	-2,62	(-34)	-38 ± 3	~ 5
1:1 (W/W)				
MC-2-PVP-2	-1,03	(-22)	-28 ± 3	~ 11

tásokat. A flokkulációs stabilitási görbék ($\lg W_f - \lg C_e$) kezdeti szakasza is lineárisan közelíthető, ami arra utal, hogy kis ionerősségeknél a "lassú" flokkulálás is (hasonlóan a koaguláláshoz) "bipartikuláris" folyamatnak tekinthető. A nagyobb elektrolittöménységeknél tapasztalt elhajlásból viszont arra lehet következtetni, hogy ott a fenti mechanizmus feltételezése nem indokolt.

Az 1. táblázatban összehasonlítás céljából AgI szolok flokkulálás-kinetikai és elektrokinetikai adataiból számított néhány jellemző paramétert foglaltunk össze. A polimer-adszorpciós rétegek átlagos vastagságát (Δ) a

$$\tanh \left(\frac{ze\xi}{4kT} \right) = \tanh \left(\frac{ze\Psi_d}{4kT} \right) \cdot e^{-\kappa(\Delta - \delta)}$$

összefüggés alapján számítottuk, ahol κ a Debye-Hückel paraméter, δ pedig a Stern-réteg vastagsága.

A táblázat adatai a flokkulálási sebességgörbékből és a stabilitási görbék alapján is megállapítható jelenséget tükrözik. A szol koagulálási sebességéből számított Ψ_d érték realitását jelzi az a tény, hogy a Stern-potenciál megegyezik a polimer nélküli szolrészecskék elektroforetikus mozgékonyaságából számított elektrokinetikai potenciállal. Polimer jelenlétében kis ionerősségeknél a részecskeaggregációt látszólag kisebb elektrosztatikus taszítópotenciál gátolja, mint a polimer nélküli szol koagulálását. Az adszorpciós polimerreteg hatása tehát abban mutatkozik meg, hogy bizonyos mértékig (minél kiterjedtebb a réteg, annál jobban) kompenzálja a részecskék közötti elektrosztatikus taszítást. Figyelmet érdemel az a tény is, hogy a szinergetikus flokkuláltató hatást mutató MC-2-PVP-2 elegyből kiterjedtebb

polimer-adszorpciós réteg képződik, mint bármelyik polimerkomponensből önmagában.

Ha a részecskefelületeket az adszorbeálódott makromolekulák részlegesen borítják, a flokkulálás sebességét a polimerrel borított (θ) és a borítatlan ($1-\theta$) felületrészek között lehetséges (3 féle) ütközések hatékonysága együttesen szabja meg. Ash és Clayfield /14/ szerint a flokkulálás stabilitási tényezőjének (W_f) számértéke a polimerrel borított felületrészek egymással való ütközésének hatékonyságát jellemző W_{pp} stabilitási tényező nagyságától, a szabad felületrészek egymással való ütközésének hatékonyságára jellemző W_{ss} stabilitási tényező nagyságától és egy-egy borított és borítatlan felületrész ütközési hatékonyságát jellemző W_{sp} stabilitási tényező értékétől is függ:

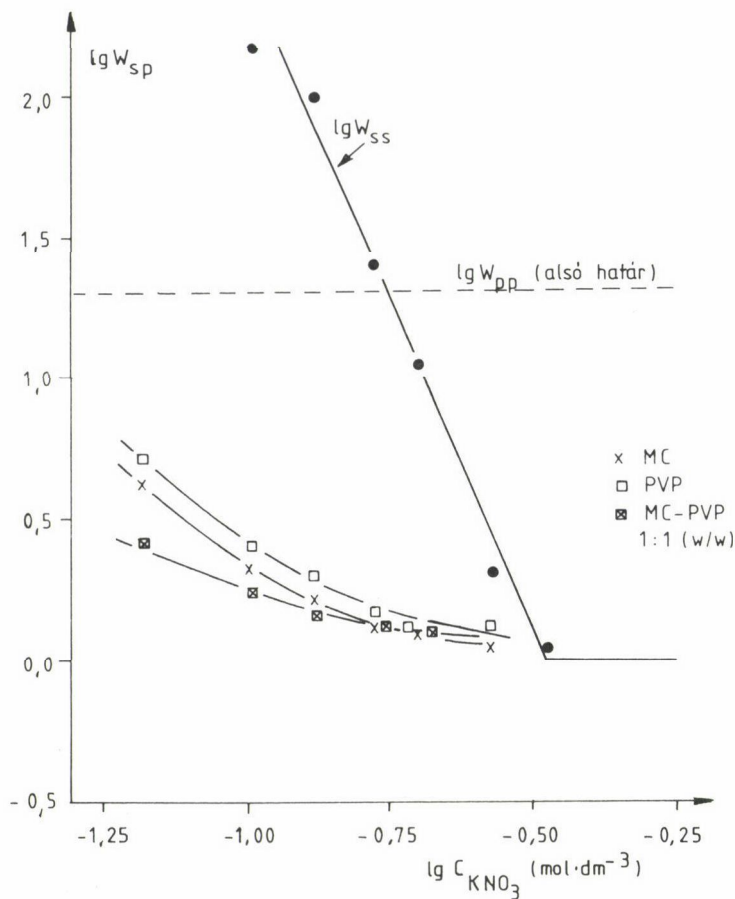
$$\frac{1}{W_f} = \frac{\theta^2}{W_{pp}} + \frac{(1-\theta)^2}{W_{ss}} + 2 \frac{\theta(1-\theta)}{W_{sp}}$$

Ha a makromolekula-gombolyagok és a diszperzió részecskéi közel azonos méretűek, optimális töménységű polimeroldat jelenlétében a flokkulálás stabilitási tényezője a folyamat kezdetén az alábbi összefüggés alapján számítható:

$$1/W_f = (1/W_{pp} + 1/W_{ss} - 2/W_{sp}) \left(1/W_{pp} \cdot W_{ss} - 1/W_{sp}^2 \right).$$

Ez az összefüggés lehetőséget kínál a polimer-hídkötések hatékonyságának (W_{sp}) becslésére, ha W_f , W_{ss} és W_{pp} értékét különböző ionerősségeknél egymástól függetlenül meg tudjuk határozni. W_f és W_{ss} a flokkulálási, illetve a koagulálási sebességi állandókból külön-külön számítható (lásd 3. ábra). A polimerrel borított felületrészek egymással való ütközési hatékonyságát jellemző W_{pp} stabilitási tényező kísérletileg kellő biztonsággal nem határozható meg. $\theta = 1$ -hez tartozó felületi borítottságnál mért flokkulálási sebesség ismeretében számítható lenne, de ilyen polimertöménységeknél a flokkulálási sebesség mérhetetlenül kicsi. Ezért hasonlóan az Ash- és Clayfield-féle közelítéshez, a számításokban W_{pp} alsó határértékeként javasolt $W_{pp} = 20$ értéket vettük figyelembe. A fenti szerzők kimutatták, hogy W_{pp} változása ($20 < W_{pp} < \infty$) számottevően nem befolyásolja a W_{sp} értéket.

A fenti megfontolások alapján számított W_{sp} értéket változó ionerősségeknél AgI szolra, As_2S_3 szolra és PST latexre a 4–6. ábrákon mutatjuk be. Az ábrákra az optimális töménységű polimerekkel meghatározott "flokkulálási" stabilitási görbék mellett összehasonlítás céljából a polimer nélküli disz-

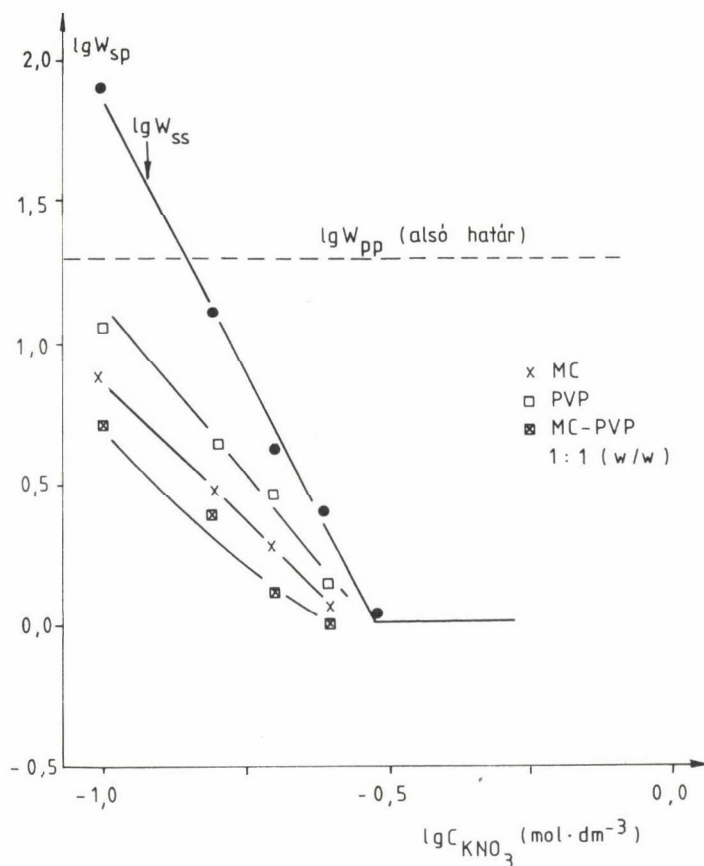


4. ábra. AgI szolrészecskék között (optimális töménységű MC-2, PVP-2 és elegyük jelenlétében) polimerhídkötésre vezető ütközések W_{sp} stabilitási tényezőjének függése az elektrolittöménységtől

perziók "koagulálási" stabilitási görbéjét ($\lg W_{ss} - \lg C_e$) is felrajzoltuk (4., 5., 6. ábra).

A flokkulálás-kinetikai vizsgálatok eredményei a stabilitási tényezők figyelembevételével a következőképpen értelmezhetők.

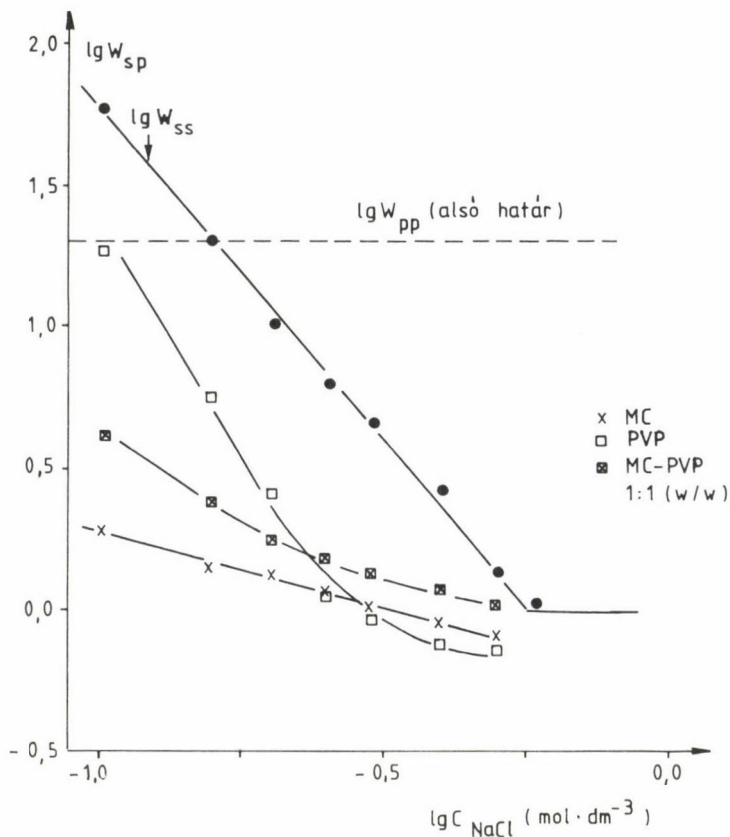
Kis elektrolittöménységeknél ($C_e < 0,15-0,20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a diszperziók koagulálási sebessége kicsi, mert az elektromos kettősrétegek közötti nagy taszítási potenciál ($20 < W_{ss} < 100$) megakadályozza polimer nélkül a részecskék aggregálódását. Látható azonban, hogy W_{sp} értéke a fenti elektrolittöménységeknél is elég kicsi (a legtöbb esetben $W_{sp} \ll 10$), jelezvén, hogy a polimerrel borított felületrészek borítatlan felületrészekkel való ütközése,



5. ábra. As_2S_3 szolrészecskék között (optimális töménységű MC-2, PVP-2 és elegyük jelenlétében) polimerhídkötésre vezető ütközések W_{sp} stabilitási tényezőjének függése az elektrolittöménységtől

vagyis hídkötések kialakulása meglehetősen kedvező. Jogosan tételezhető fel, hogy nagy elektrosztatikus taszítás mellett a flokkulálás sebessége a koagulálási sebességhez képest a polimerhídkötések hatására növekszik meg, amint azt a hídkötésméletek is jószólják.

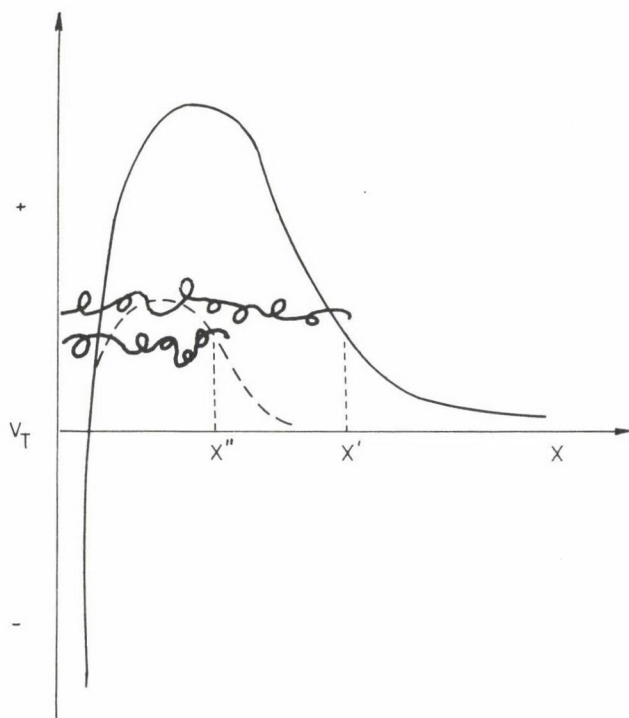
Érdekes rámutatni arra a tényre is, hogy a polimerhíd-képződés sebesség-növelő hatása kis ionerősségeknél a legnagyobb ($k_p^* - k^*$ és $W_{sp} - W_{ss}$ különbség jelzi), ahol még elég nagy az elektrosztatikus taszítás ($W_{ss} \sim 50-100$) a részecskék között. Ez a tény arra utal, hogy a neutrális makromolekulák által létesített hídkötéseknek nem a részecskék közötti elektrosztatikus taszítási potenciál jelentős csökkentése az elsődleges szerepe a flokkulálásban, hanem az ütköző részecskék összekapcsolása és rögzítése elektromos potenciálgát



6. ábra. PST latex részecskék között (optimális töménységű MC-2, PVP-2 és elegyük jelenlétében) polimerhídkötésre vezető ütközések W_{sp} stabilitási tényezőjének függése az elektrolittöménységtől

ellenében is. Amint az a 7. ábrán látható sematikus ábrázolásból is kitűnik, nyilvánvalóan minél hosszabbak a részecskefelületekről oldatba nyúló polimer láncrészek (tail szegmensek), annál nagyobb távolságban, vagyis annál nagyobb elektrosztatikus taszítás ellenében képesek a szabad láncvégek a részecskék összekapcsolására, azaz adott ionerősség mellett annál hatékonyabb a flokkuláns (7. ábra).

Külön figyelmet érdemel az a tény, hogy az AgI szol és As_2S_3 szol flokkuláltatásában szinergizmust mutató MC-PVP elegyek esetében számított W_{sp} értékek a vizsgált elektrolittöménységeknél kisebbek, mint az egyedi polimerek W_{sp} értékei. Ezek az eredmények is alátámasztják a biner polimerelegyek szinergikus flokkuláltató hatásának okáról kialakított korábbi elképzelést



7. ábra. Polimerhídkötések kialakulásának lehetősége diszpergált részecskék közötti kis (----) és nagy (—) elektrosztatikus potenciálgát esetében (V_T – eredő potenciál, x – távolság)

/10, 11/. A kisebb W_{sp} érték ugyanis arra utal, hogy az elegy esetében kisebb taszító potenciál akadályozza a részecskék közötti polimerhíd-képződést, mint az egyedi polimerekkel történő flokkuláltatáskor. A két polimer feltehetően ugyanolyan mértékben változtatja meg a diffúz kettősrétegbeli töltéseloszlást, mint egyedi adszorpciójuk során. Ezek után az elegy nagyobb flokkuláltató hatékonysága úgy képzelhető el, hogy az elegyadszorpciós rétegbeli makromolekulák a felülettől távolabb (ahol kisebb az elektrosztatikus taszítás) is tudnak hídkötéseket létesíteni; ott, ahol az egyedi adszorpciós rétegben lévő ugyanazon molekulák nem. Az elegyadszorpciós rétegben tehát indokolt feltételezni hosszabb polimerhurkok vagy szabad láncvégek létét, mint az egyedi adszorpciós rétegekben. Ezt a tényt támasztják alá az elektroforetikus vándorlási sebességek alapján számított adszorpciós rétegvastagság adatok is (Δ) az 1. táblázatban.

Nagyobb elektrolittöménységeknél a polimerhídkötésekre vezető hatékony ütközések számának növekedése mellett a borítatlan felületrészek közötti út-

közések hatékonysága is nő (W_{ss} és W_{sp} is csökken). Az ionerősség növelésekor egyre kisebb lesz a kétféle stabilitási tényező számértékének különbsége, ami jelzi, hogy minél kisebb az elektromos potenciálgát, annál kisebb a polimerhíd-képződés jelentősége a flokkulálásban.

A diszperzió koaguláló értékének megfelelő (vagy annál nagyobb) elektrolitkoncentrációknál elektromos potenciálgát hiányában ($W_{ss} = 1$), a polimer nélküli és a borított-borítatlan felületrészek ütközése egyaránt hatékony, de a polimerrel borított felületek egymással való ütközése nem vezet a részecskék összetapadására. Ez lehet az oka annak, hogy nagy ionerősségeknél a mért flokkulálási sebességek kisebbek, mint a polimer nélküli diszperzió ún. gyors koagulálási sebessége.

A jelenség pontosabb értelmezéséhez azonban más tényezőket is figyelembe kell venni. Nagy ionerősségeknél csökkenhet a részecskefelületekről oldatba nyúló láncrészek szolvatációja, ami a polimer-adszorpciós réteg zsugorodását, a tail szegmensek rövidülését eredményezheti. Az adszorpciós réteg tömörebbé (kompaktabbá) válása miatt jelentős különbség lehet a polimer nélkül (koagulálás során) ütköző és polimer-adszorpciós réteget hordozó részecskék hidrodinamikai kölcsönhatásában is [18]. Mindazonáltal az Ash—Clayfield-féle elmélet alkalmasnak látszik a neutrális polimerekkel végzett flokkulálás-kinetikai vizsgálatok eredményeinek értelmezésére és a biner polimerelegyek szinergetikus flokkuláltató hatásának magyarázatára.

Összefoglalás

Flokkulálás-kinetikai vizsgálatokkal tanulmányoztuk semleges polimerek és 1:1 tömegarányú biner elegyeik kolloid diszperziókra kifejtett flokkuláltató hatását. Kimutattuk, hogy a neutrális makromolekulák kis felületi borítottságoknál az elektrosztatikus potenciálgát nagyságától függően növelhetik is és csökkenthetik is a részecskeaggregálódás sebességét. Biner polimerelegyek szinergetikus flokkuláltató hatást fejthetnek ki a diszperziókra, ami annak tulajdonítható, hogy az elegyadszorpciós rétegben jelentősen megváltozik a makromolekulák konformációja.

Summary

Relative coagulation and flocculation rates of negatively charged colloidal dispersions in the presence of electrolyte and small amounts of uncharged polymers or their 1:1 (w/w) binary mixtures, have been determined by measuring the change in optical density of the dispersion with time. It was found that the adsorbed polymer may enhance or diminish the rate of successful encounters between particles, even at low surface coverages, depending on the magnitude of the interparticle electrostatic repulsion. In addition, it was shown that the use of an appropriate mixture of two uncharged polymers offers an effective way of increasing the rate of bridging flocculation.

Irodalom

1. **La Mer, V. K.**, Dis. Faraday Soc.: 42, 248 (1966).
2. **Vincent, B.**, Adv. Colloid Interface Sci.: 4, 193 (1974).
3. **Sato, T., Ruch, R.**: "Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption", New York, 1980, Ed. M. Dekker.
4. **Tadros, Th. F.**: "The Effect of Polymers on Dispersion Properties", Academic Press, London, 1982. Ed. Tadros, Th. F.
5. **Rohrsetzer S.**: Magyar Kémikusok Lapja, 2, 445 (1970).
6. **Gregory, J.**: "Progress in Filtration and Separation 4", Elsevier, Amsterdam, 1986. Ed. Wakeman, R. I.
7. **Kitchener, J. A.**: Brit. Polym. J. 4, 217 (1972).
8. **Sonntag, H., Streng, K.**: "Coagulation Kinetics and Structure Formation", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1987.
9. **Feigin, R. I., Napper, D. H.**: J. Colloid Interface Sci., 75, 525 (1980).
10. **Csempesz, F., Rohrsetzer, S., Kovács, P.**: Colloids and Surfaces, 24, 101 (1987).
11. **Csempesz, F., Rohrsetzer, S.**: Colloids and Surfaces, 11, 173 (1984).
12. **Vanderhoff, J. W., Bradford, E. B., Tarkowski, H. L.**: J. Polym. Sci., 50, 265 (1961).
13. **Reerink, H., Overbeek, J. Th. G.**: Discuss Faraday Soc., 18, 74 (1954).
14. **Ash, S. G., Clayfield, E. J.**: Colloid Interface Sci., 55, 645 (1976).
15. **Hogg, R.**: J. Colloid Interface Sci., 102, 232 (1984).
16. **Csempesz, F., Rohrsetzer, S.**: Colloids and Surfaces, 31, 215 (1988).
17. **Fuchs, N.**: Z. Phys., 89, 736 (1934).
18. **Honig, E. P., Robersen, G. J., Viersema, P. H.**: J. Colloid Interface Sci., 36, 97 (1971).

KOLLOID DISZPERZIÓK FLOKKULÁLTATÁSA NEUTRÁLIS POLIMEREK ELEGYEIVEL, II.
A KOMPETITÍV ADSZORPCIÓ HATÁSA A POLIMERHÍD-KÉPZŐDÉSRE*

CSEMPESZ FERENC, ROHRSETZER SÁNDOR

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék,
1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 2.)

Érkezett: 1992. április 24-én

Szintetikus polimerek és természetes eredetű óriásmolekulák szilárd/folyadék határfelületeken történő adszorpciójának az ún. "kis molekulájú" vegyületek adszorpciójától alapvetően eltérő jellemző sajáttsága az, hogy a makromolekulák csak egyes láncrészeikkel, ún. train szegmensekkel kötődnek közvetlenül a szilárd felülethez, a többi láncrész hurkok, illetve szabad láncvégek formájában a felületről az oldatba nyúlik /1, 2/. A ténylegesen kötött szegmensek időben cserélődnek a felületen, eközben hosszabb-rövidebb ideig változik az adszorbeálódott makromolekula konformációja is. A kötött szegmensek mérete általában nő, a hurkoké és a szabad láncvégeké pedig csökken. Az adszorpciós egyensúly beállása itt valójában az egyensúlyi konformáció elérését jelenti, ami esetenként több órát (napot) vehet igénybe /3/.

Makromolekulák adszorpciójára általánosan az ún. "nagy affinitású" izoterma jellemző. Ez abban mutatkozik meg, hogy az izoterma kezdeti szakaszán (mérhetetlenül kicsi egyensúlyi töménységeknél) az adszorbeált mennyiség (pl. a felületi többletkoncentráció) meredeken nő, vagyis közel a teljes oldott mennyiség adszorbeálódik, míg nagy töménységeknél az izoterma telítést (vagy közelítőleg telítést) ér el. Ez az izotermatípus a kis molekulájú vegyületek kemisorpciójára emlékeztet, ami azonban nem jelenti a makromolekulák feltétlen irrevezíbilis kötődését a szilárd felületen, hanem a "több kötéspontú adszorpció" következménye.

*"Polimerek kolloid rendszerekben" címmel Veldhovenben (Hollandia) rendezett nemzetközi konferencián angol nyelven elhangzott előadás bővített változata

Polimerelegyek adszorpciójának elméleti feldolgozása jelenleg hiányzik a szakirodalomból /4/. Különböző kémiai felépítésű polimerek elegyből történő egyidejű (szimultán kompetitív) adszorpciójának kísérleti jellemzése is alapvetően az egyes komponensek izotermáinak felvételét, azaz két (vagy több) polimer egyensúlyi koncentrációjának egymás melletti szelektív meghatározását igényli.

Kísérletileg is igazolták /5, 6/, hogy valamely elegyből az adszorbens polaritásához leginkább hasonló polaritású komponens adszorbeálódik preferenciálisan. Specifikus kötések hiányában nem ionos makromolekulák preferenciálisan adszorbeálódó polimerrel kiszoríthatók a szilárd/folyadék határfelületekről /7, 8/. A preferenciálisan adszorbeálódó polimer train szegmenseinek hányada a másik komponens elegybéli töménységének növelésekor alig változik, ugyanakkor a leszorított polimer kötött szegmenseinek hányada jelentősen csökkenhet. A deszorpciós folyamatnak jelentős kinetikai gátja lehet, ezért akárcsak az adszorpciós egyensúly kialakulása, a deszorpció is meglehetősen lassú folyamat.

Közleményünk első részében /9/ kimutattuk, hogy vízőldékony neutrális polimerek biner elegyei szinergetikus flokkuláltató hatást fejthetnek ki kolloid diszperziókra. Elméleti megfontolások szerint /10/ a hídkötéses flokkulálás hatékonyságát döntően a részecske/közeg határfelületen adszorbeálódó makromolekulák oldatba nyúló lánchrészeinek mérete szabja meg. A polimerelegyek hatásában megmutatkozó szinergizmus így arra utal, hogy a különböző kémiai szerkezetű makromolekulák az elegyadszorpciós rétegben más konformációt vehetnek fel, mint ami a polimerkomponensek egyedi adszorpciója során alakul ki.

A többkomponensű polimerrendszerek gyakorlati alkalmazásában rejlő előnyök bemutatása mellett a fenti szempontok indokolják a flokkulációs vizsgálatok és a polimer adszorpció tanulmányozásának szükségszerű összekapcsolását. Közleményünkben kémiaiilag különböző makromolekulák kompetitív adszorpciója és biner elegyeik flokkuláltató hatása közötti szoros kapcsolat kimutatására helyezzük a hangsúlyt. Választ kívánunk adni arra a kérdésre is, hogy a polimerek elegyből történő adszorpciójuk során hogyan befolyásolják egymás adszorpcióját, illetve hogy az elegyadszorpciós réteg összetételének megváltozása milyen rétegszerkezet-változással járhat együtt.

Kísérleti anyagok és módszerek

A vizsgálatokat közleményünk első részében /9/ jellemzett kolloid diszperziókkal (arzén(III)-szulfid szol, ezüstjodid szol, polisztirol latex) és polimerekkel (metilcellulóz, polivinil alkohol, polivinil pirrolidon) végeztük.

A polimer adszorpció vizsgálata

A polimerek egyedi adszorpcióját, valamint két polimer (biner) elegyből történő egyidejű adszorpcióját vizsgáltuk 297 K-en. Mindkét kísérletsorozatban minden egyes polimer adszorpciós izotermáját külön-külön meghatároztuk.

Az egységnyi tömegű szilárd anyagon adszorbeálódott polimer többletetek m_i^σ (fajlagos adszorbeált mennyiség) az

$$m_i^\sigma = \frac{V}{m} (C_i^0 - C_i)$$

összefüggés alapján számítottuk, ahol V a folyadékfázis térfogata, C_i^0 a kiindulási, C_i az egyensúlyi polimertöménység, m pedig a szilárd részecskék tömege. A folyadékfázisból a szorpciós kölcsönhatás következtében látszólag eltűnő, az adszorbens tömegegységére vonatkoztatott m^σ adszorpciós többlet híg oldat esetén gyakorlatilag megegyezik a részecskefelületeken ténylegesen adszorbeálódott polimer mennyiséggel. A közeg polimertartalmát a részecskék ultracentrifugálással történt eltávolítása után az egyes polimerek színreakciói alapján spektrofotometriás módszerrel (MOM 330-as spektrofotométerrel) határoztuk meg /11–13/.

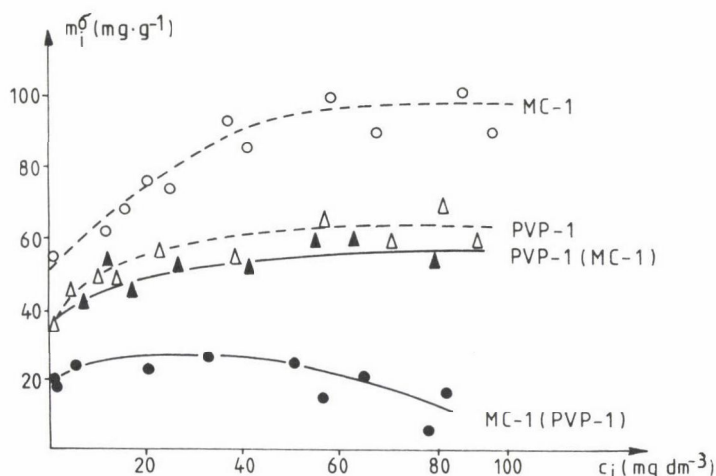
Az adszorpciós izotermákat a mérhetőség alsó határához közeli kis diszperziótöménységeknél (AgI szol: $0,745 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, As_2S_3 szol: $1,33 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, PST latex: $1,00 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) 1 óra adszorpciós idő után vettük fel. Az egyedi polimerek adszorpcióját hosszabb adszorpciós idők után is mértük. 24 óra adszorpció után az izotermák telítési szakaszához tartozó adszorpciós többletek mintegy 10%-kal nagyobbak voltak, mint az 1 óra után mért értékek, de kisebb polimertöménységeknél az adszorbeált mennyiség számottevő növekedése hosszabb adszorpciós idő után sem volt kimutatható. Ezért, valamint az adszorpciós és a stabilitási vizsgálatok összehangolása végett választottuk az 1 óra adszorpciós időt, és így a flokkulálás-kinetikai vizsgálatokat is 1 óra polimer adszorpció előzte meg. Az adszorbeált mennyiségek meghatározásának pontossága kis polimertöménységeknél $\pm 2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, az izotermák telítési szakaszához tartozó koncentrációknál $\pm 5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Kísérleti eredmények és értékelésük

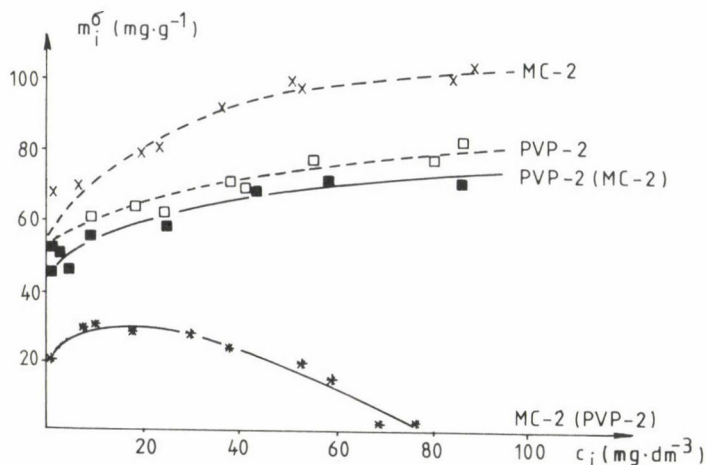
Polimerek egyedi és elegyből történő adszorpciója a diszperziókon

Egy-egy polimer oldatból és két (vagy több) polimer elegyből történő adszorpciójának együttes vizsgálata a különböző kémiai szerkezetű makromolekulák adszorpciós sajátosságainak megismerésén kívül annak megállapítását is lehetővé teszi, hogy a részecskefelületekért versengő makromolekulák milyen mértékben változtatják meg egymás adszorpcióját.

A metilcellulóz (MC), a polivinil alkohol (PVA) és a polivinil pirrolidon (PVP) minták egyedi és két-polimer-komponensű elegyekből történő adszorpciójának jellemzésére mindhárom diszperzióon meghatároztuk mindegyik komponens adszorpciós izotermáját /8, 14/. A közlemény terjedelmének csökkentése végett azonban példaként csak a MC, a PVP és 1:1 tömegarányú elegyeik három különböző diszperzióon felvett adszorpciós izotermáit tüntettük fel az 1–6. ábrákon. Jellegében ugyanilyen izotermák jellemzik a PVA egyedi, illetve a MC-PVA és PVA-PVP elegyből történő adszorpcióját is. Az ábrákon az egységnyi tömegű szilárd anyagra vonatkoztatott polimer-többleteket (m_1^{σ}) a két polimer egyedüli (szaggatott görbék) és elegyből történő egyidejű adszorpciójakor is (folytonos görbék) a kérdéses polimer egyensúlyi töménységének (C_1) függvényében ábrázoltuk. Egyéb jelölések, pl. MC-1 (PVP-1) jelentése: adszorbeált MC-1 mennyiség PVP-1-gyel képezett elegyből.

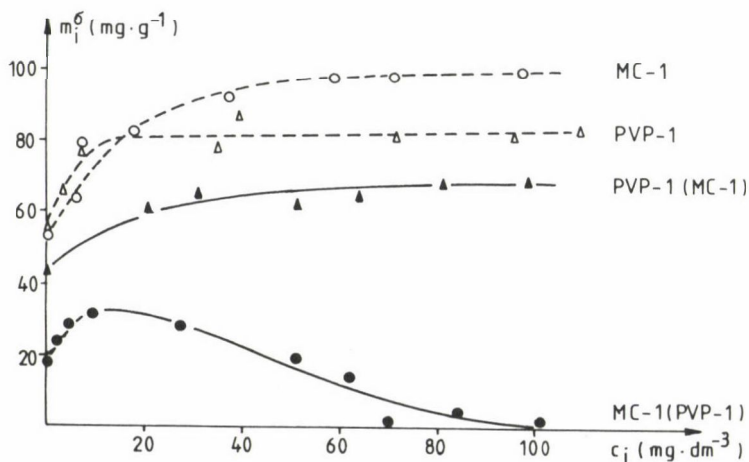


1. ábra. MC-1, PVP-1 és 1:1 tömegarányú elegyük adszorpciós izotermái AgI szolon.
A polimerek molekulatömege ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): MC-1: $7,4 \times 10^4$; PVP-1: $3,2 \times 10^4$

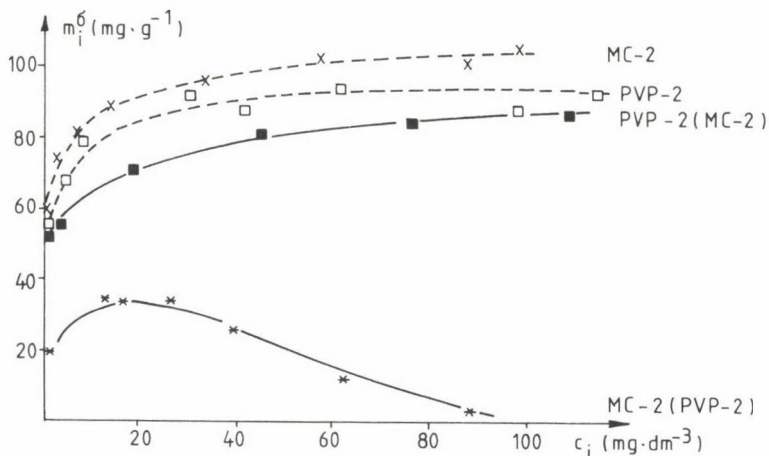


2. ábra. MC-2, PVP-2 és 1:1 tömegarányú elegyük adszorpciós izotermái AgI szolon.
A polimerek molekulatömege ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): MC-2: $11,4 \times 10^4$; PVP-2: $15,3 \times 10^4$

A polimerek (az itt nem ábrázolt PVA minták is) mindhárom diszperzió a makromolekula adszorpcióra jellemző nagy affinitású izoterma szerint adszorbeálódnak. Egyedi polimeradszorpció során a makromolekulák kémiai szerkezetének, molekulatömegének és szolvatáltságának eltéréseiből adódó mennyiségi különbségek figyelhetők meg az egyes diszperziókon. Két polimer 1:1 arányú biner elegyből történő adszorpciójakor azonban a részecskék felületi sajátosságaitól függően az elegyadszorpciós izotermák sorrendje is felcserélődik.

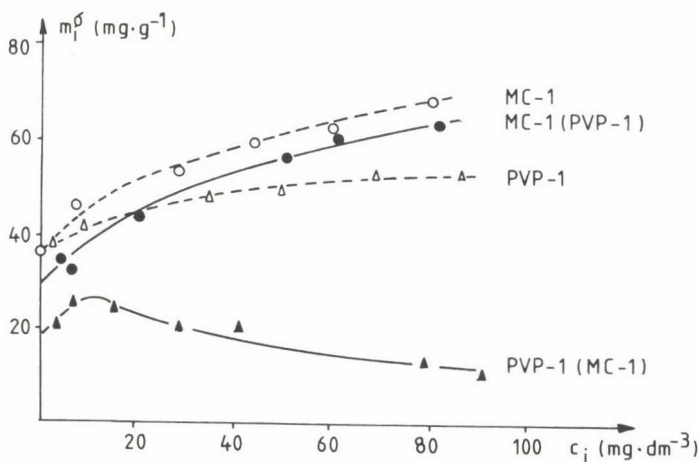


3. ábra. MC-1, PVP-1 és 1:1 tömegarányú elegyük adszorpciós izotermái As_2S_3 szolon.
A polimerek molekulatömege ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): MC-1: $7,4 \times 10^4$; PVP-1: $3,2 \times 10^4$

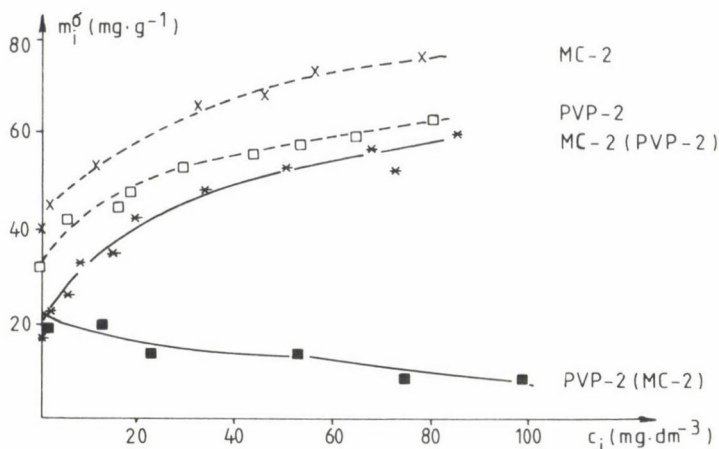


4. ábra. MC-2, PVP-2 és 1:1 tömegarányú elegyűk adszorpciós izotermái As_2S_3 szolon.
A polimerek molekulatömege ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): MC-2: $11,4 \times 10^4$; PVP-2: $15,3 \times 10^4$

Az 1. és 2. ábra azt szemlélteti, hogy AgI szolon a vizsgált polimerek molekulatömegétől függetlenül a PVP molekulák adszorbeálódnak preferenciálisan. A PVP adszorpcióját a metilcellulóz molekulák alig befolyásolják, ugyanakkor PVP jelenlétében a MC-1 és MC-2 adszorpciója is egyedi adszorpciójukhoz képest jelentősen csökken. Hasonlóan, As_2S_3 szolon is a PVP molekulák adszorpciója kedvezőbb, mint a metilcellulózé (3–4. ábrák), bár a MC-1 – PVP-1 elegyből történő kompetitív adszorpció során a kis molekulatö-



5. ábra. MC-1, PVP-1 és 1:1 tömegarányú elegyűk adszorpciós izotermái polisztirol latexen.
A polimerek molekulatömege ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): MC-1: $7,4 \times 10^4$; PVP-1: $3,2 \times 10^4$



6. ábra. MC-2, PVP-2 és 1:1 tömegarányú elegyük adszorpciós izotermái polisztirol latexen.
A polimerek molekulatömege ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): MC-2: $11,4 \times 10^4$; PVP-2: $15,3 \times 10^4$

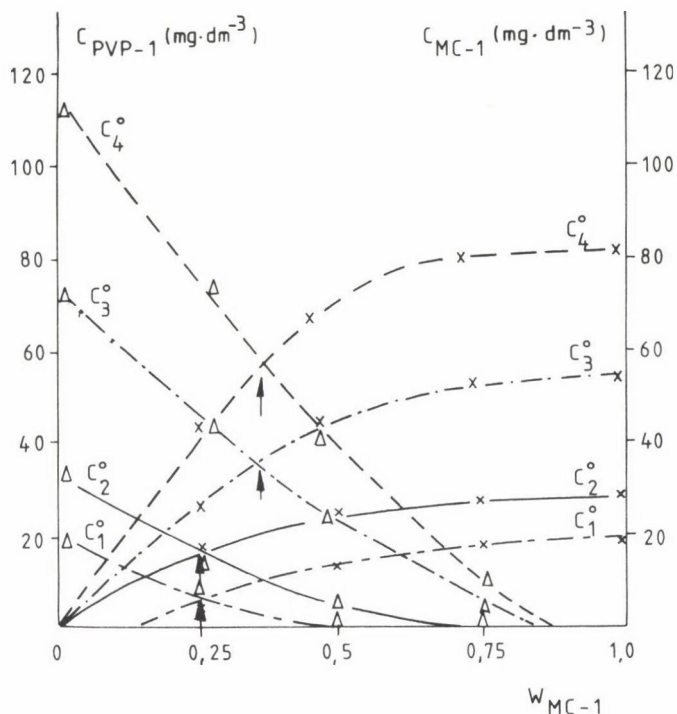
megű PVP-1 adszorpcióját a MC-1 molekulák számottevően csökkentik. Az 5. és 6. ábrán viszont az látható, hogy PST latexen éppen fordított a két polimer preferenciális adszorpciójának sorrendje, vagyis a polisztirol részecskéken a metilcellulóz molekulák adszorpciója kedvezőbb, mint a PVP-é. (Érdemes emlékeztetni arra, hogy a MC-PVP elegyek a két előbbi szolra fejtettek ki szinergikus flokkuláltató hatást /9, 15/.)

Az ábrák szemléletesen mutatják azt is, hogy elegyből történő adszorpciójuk során a két polimer fajlagos adszorbeált többletének aránya a közegbeli polimertöménység növelésével ($C_i > 0$ koncentrációknál) folyamatosan változik. Az egyes polimerekből adszorbeálódott mennyiségek a közeg összpolimer-tartalmán kívül az egyes komponensek oldatbeli arányától is függenek. Mindezek alapján nyilvánvaló, hogy adott elegyösszetételnél közvetlenül meghatározott adszorpciós izoterma-párokból csak a preferenciális adszorpció sorrendje állapítható meg.

A vizsgált polimerek egyedi és biner elegyekből történő adszorpciójában lévő különbségek alapján — az itt nem közölt PVA adszorpciós izotermákat is figyelembe véve — a polimerek preferenciális adszorpciójának sorrendje:

AgI szolon	PVP > PVA > MC
As ₂ S ₃ szolon	PVP > MC > PVA
PST latexen	MC > PVP > PVA

A nagy affinitású izotermák a makromolekulák "irreverzibilis" kötődését sugallják. Kompetitív adszorpciós vizsgálataink eredményei viszont azt mutat-



7. ábra. MC-1 és PVP-1 egyensúlyi koncentrációjának változása a MC-1 tömeghányada (W) függvényében a polimerek különböző összetételű elegyeiből AgI szolon történő adszorpciója után.
Kezdeti polimertöménységek ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$): $C_1^0 = 60$; $C_2^0 = 80$; $C_3^0 = 120$; $C_4^0 = 160$

ják, hogy a MC, a PVP és a PVA molekulák is leszoríthatók a részecskefelületről egy másik neutrális polimerrel. A polimerek reverzibilis kötődését AgI részecskéken a makromolekulák transz-szorpciójára vonatkozó korábbi vizsgálataink eredményei is alátámasztják /16/.

A fentiek ismeretében indokoltnak tűnt olyan eljárás kidolgozása, amely az egyedi és a szimultán elegyadszorpció együttes vizsgálata alapján a preferenciális polimeradszorpció kvantitatív jellemzésére és a preferenciálisan adszorbeálódó polimer kiszorító képességének megadására is lehetőséget nyújt /8/. A módszer lényege az "ekvivalens egyensúlyi koncentrációkhoz" tartozó adszorbeált mennyiségek meghatározása a polimerelegyekben. Olyan adszorpciós izotermákat kell ehhez szerkeszteni, amelyeken a két polimerből azonos egyensúlyi oldattöménységeknél adszorbeálódott mennyiségek hasonlíthatók össze. Ez az állapot a részecskefelületekhez különböző erősséggel kötődő polimerekkel azonos molekulatömegű minták esetén is csak a két polimer elegybe-

li arányának változtatásával érhető el. Az elegyadszorpciós izotermák szerkesztési módját a 7. ábra szemlélteti.

Konstans kezdeti össztöménységeknél változó elegyösszetétel mellett határozzuk meg a két polimer egyedi és elegyből történő adszorpciója után a közegbeli polimerkoncentrációkat (C_1 és C_2)! E koncentrációkat az egyik polimer elegybeli tömegtörtje (W_1) függvényében ábrázolva két egymást metsző görbét kapunk. A metszéspont jelzi (nyilak mutatják) azt a kiindulási elegyösszetételt, amelynél a két polimer közegbeli töménysége az adszorpció után egyenlő. Több kiindulási polimertöménységnél (C^0) meghatározva az "ekvivalens egyensúlyi koncentrációkat" és a hozzájuk tartozó adszorpciós többleteket (m_1^σ), a kezdeti összetételtől független, az adszorpció preferáltságától függő izotermapárok szerkeszthetők. Monodiszperz polimerek esetén a szerkesztett elegyizotermák m_1^σ értékei széles intervallumban gyakorlatilag függetlenek a közegbeli polimerkoncentrációtól és a két polimer szimultán kompetitív adszorpcióját jellemző fajlagos adszorbeált mennyiségek aránya is állandó.

A preferenciális adszorpció mennyiségi jellemzésére a $C_1 = 0$ polimertöménységre extrapolált adszorbeált mennyiségek (m_1^σ , illetve m_2^σ) arányából számított (f^P) "preferencia tényezőt" használtuk.

$$f_1^P = \left(\frac{m_1^\sigma}{m_1^\sigma + m_2^\sigma} \right); \quad C_i \rightarrow 0.$$

Különböző felületi sajátságú diszperziókon biner elegyeikből adszorbeálódott MC és PVP molekulák preferencia tényezőit (f_1^P és f_2^P) és azok hányadosait (f_1^P/f_2^P) az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Minél nagyobb a preferencia tényező számértéke (maximálisan 1), annál kedvezőbb az adott polimer molekuláinak elegyből történő adszorpciója a kérdéses felületre. A táblázat adatainak összevetéséből kitűnik, hogy AgI szolon és As_2S_3 szolon is a PVP, míg PST latexen a MC molekulák adszorpciója kedvezményezett. Ezt a tényt jelzi az is, hogy a MC és PVP molekulák preferencia tényezőinek aránya számottevően különbözik az AgI és As_2S_3 szolon ($< 0,5$) a PST latexre jellemző értékektől ($> 2,0$).

A fenti módon definiált preferencia tényezők feltételezhetően több molekula-sajátsággal (relatív molekulatömeg, lánc-hajlékonyság, láncrészek szolvatációja) együtt az egyes makromolekulák kötési energiáját is magukban foglalják. Valószínűsíthető tehát, hogy az elegyből preferenciálisan adszorbeálódó polimer molekulái ténylegesen erősebben (több szegmenssel) kötődnek

1. táblázat

Kolloid diszperziók biner elegyeiből adszorbeálódott metilcellulóz (f_1^P) és polivinil pirrolidon (f_2^P) molekulák preferencia tényezői

	AgI szol	As ₂ S ₃ szol	PST latex
f_1^P / f_2^P	MC-1 — PVP-1	MC-1 — PVP-1	MC-1 — PVP-1
	0,23 0,77	0,29 0,71	0,68 0,32
	0,30	0,41	2,12
f_1^P / f_2^P	MC-2 — PVP-2	MC-2 — PVP-2	MC-2 — PVP-2
	0,22 0,78	0,27 0,73	0,67 0,33
	0,28	0,37	2,30

a részecskefelületeken, mint a biner elegy másik polimerkomponensének molekulái.

A polimerelegyekkel végzett kompetitív adszorpciós vizsgálatok eredményei hasznos információt nyújtanak a közleményünk első részében /9/ bemutatott flokkulálás-kinetikai mérések értelmezéséhez.

AgI szolon és As₂S₃ szolon is a metilcellulóz különböző molekulatömegű PVP-vel alkotott elegyei szinergetikus flokkuláltató hatást mutatnak. PST latexen az elegyek hatásában nem mutatkozik ilyen anomália, a MC-PVA elegyek pedig komponenseikhez képest közepes hatékonyságú flokkulánsok mindhárom diszperzió számára. E tekintetben figyelmet érdemel az a tény is, hogy a szinergizmust mutató elegyek mindegyikében a PVP molekulák lényegesen erősebben kötődnek a részecskefelületekhez, mint az elegy másik komponensének molekulái, és ugyanakkor önmagában a gyengébben kötődő polimer (pl. a MC) a hatékonyabb flokkuláns.

A polimerek preferenciális adszorpciójának figyelembevételével a szinergetikus flokkuláltató hatás a következőképpen értelmezhető. A flokkulálási maximumhoz tartozó polimertöménységnél a polimerek teljes mennyisége adszorbeálódik a szolon, vagyis a közegbeli polimertöménység gyakorlatilag zérus. Szinergizmus a két polimer kémiai kölcsönhatása következtében léphet fel, vagy amiatt, hogy az elegyadszorpciós rétegben — a kompetitív adszorpció eredményeként — megváltozik a polimermolekulák konformációja. Az elegyek határviszkozitása és a polimerkomponensek viszkozitás-értékei között additívítást tapasztaltunk, ami polimerek oldatbeli kölcsönhatásának hiányát jelzi /17/. A polimerek oldatbeli kölcsönhatásának az is ellentmond, hogy a MC-PVP

elegyek AgI és As_2S_3 szolokon tapasztalt szinergetikus hatása PST latexen nem figyelhető meg.

Elméleti megfontolások szerint adott felületi borítottságnál (állandó ionerősség mellett) annál hatékonyabb a flokkuláns, minél több vagy hosszabb (hídkötés kialakítására képes) polimerlánc nyúlik a részecskék felületéről az oldatba. A megnövekedett flokkuláltató hatás oka tehát az lehet, hogy két polimer egyidejű adszorpciójakor a makromolekulák konformációja a szilárd/folyadék határfelületen úgy változik meg, hogy ennek eredményeként a hurkok vagy szabad láncvégek átlagos mérete nő, vagyis az egyedi adszorpciós rétegeknél vastagabb, kiterjedtebb elegyadszorpciós réteg képződik.

Adszorbeált polimerek jelenlétében végzett elektroforetikus mozgékonyág méréseink eredményei megerősítik a fenti következtetés jogosságát. Kimutattuk ugyanis, hogy a szinergetikus flokkuláltató hatást mutató polimereleegyeből kiterjedtebb adszorpciós réteg képződik, mint bármelyik komponensből egyedi adszorpció során /8, 14/. Az elegyadszorpciós réteg azonos adszorbeált mennyiségeknél azáltal válhat kiterjedtebbé, ha a polimerkomponensek konformációja e rétegben más, mint az egyedi adszorpciós rétegben. Tekintettel arra, hogy a vizsgált esetek mindegyikében egymástól jelentősen különböző erősséggel kötődő polimerek elegye bizonyult a komponensekénél hatékonyabb flokkulánsnak, indokoltnak látszik az a következtetés, hogy az elegyadszorpciós réteg szerkezetváltozásának (az egyedi adszorpciós rétegekhez képest) az az oka, hogy a preferenciálisan adszorbeálódó polimer meggátolja (vagy késlelteti) a felülethez gyengébben kötődő komponens molekuláit abban, hogy azok az egyedi adszorpciónak megfelelő egyensúlyi konformációt vegyék fel az elegyadszorpciós rétegben.

Összefoglalás

Neutrális polimerek egyedi és két-polimer-komponensű (biner) elegyekből történő kompetitív adszorpcióját vizsgáltuk szilárd/folyadék határfelületeken. Különböző felületi sajátságú kolloid diszperziókon meghatároztuk a preferenciális polimer adszorpció sorrendjét, és módszert dolgoztunk ki a preferenciális adszorpció kvantitatív jellemzésére. Kimutattuk, hogy a preferenciálisan adszorbeálódó polimer az elegyadszorpciós rétegben számottevően megváltoztathatja a részecskefelületekhez gyengébben kötődő polimer molekuláinak konformációját, ami az elegyek flokkuláltató hatásában szinergizmust eredményezhet.

Summary

The adsorption from aqueous solutions of uncharged polymers and simultaneous competitive adsorption from binary polymer mixtures on colloidal dispersions was studied. The order of

preferential adsorption for the polymers was also determined. A close correlation was found between the effectiveness of polymer mixtures as flocculants and the order of preferential adsorption for the polymers. Synergism observed in the flocculating effect of some binary mixtures is attributed to irregularly extended adsorption layers formed by the competitive adsorption of the polymers.

Irodalom

1. Lipatov, Yu. S., Sergeeva, L. M.: "Adsorption of polymers", John Wiley and Sons, New York, 1974.
2. Fleer, G. J., Lyklema, J.: "Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface", G. D. Parfitt, C. H. Rochester, Eds. Academic Press, London etc., 1983.
3. Takahashi, A., Kawaguchi, M.: "The structure of macromolecules adsorbed on interfaces", Adv. Polymer Sci., 46, 1 (1982).
4. Kawaguchi, M.: Adv. Colloid Interface Sci., 32, 1 (1990).
5. Thies, C.: J. Phys. Chem., 70, 3783 (1966).
6. Schick, M. J., Harwey, E. N.: J. Polymer Sci., B, 7, 495 (1969).
7. Botham, R. A., Thies, C.: J. Polymer Sci., C, 30, 369 (1970).
8. Csempesz, F., Rohrsetzer, S.: Colloids and Surfaces, 11, 173 (1984).
9. Csempesz, F., Rohrsetzer, S.: Kémiai Közlemények, 74, 87 (1992).
10. Kitchener, J. A.: Brit. Polymer J. 4, 217 (1972).
11. Kanzake, G., Berger, E.: Anal. Chem., 31, 1383 (1959).
12. Horacek, J.: Chem. Prum., 12, 385 (1962); Chem. Abstr. 58, 10305 (1962).
13. Levy, B., Fergus, D.: Anal. Chem., 25, 1408 (1953).
14. Csempesz, F., Rohrsetzer, S., Kovács, P.: Colloids and Surfaces, 24, 101 (1987).
15. Csempesz, F., Rohrsetzer, S.: Colloids and Surfaces, 31, 215 (1988).
16. Rohrsetzer, S., Csempesz, F.: Acta Chim. Hung., 99, 381 (1979).
17. Williamson, G. R., Wright, B.: J. Polymer Sci., 3, 3885 (1965).

HIDRATÁLT MOLEKULÁKRA VONATKOZÓ SZÁMÍTÁSOK*

ALFRED H. LOWREY

(Laboratory for the Structure of Matter Naval Research Laboratory,
Washington D.C. 20375-5000)

ROBERT W. WILLIAMS

(Department of Biochemistry Uniformed Services University of the Health Sciences,
Bethesda, MD 20841-4799)

Érkezett: 1992. április 27-én

Bevezetés

Dipeptidek vizes oldatban felvett Raman-spektrumában az Amid III sáv frekvencia-eltolódást mutat, melynek értéke az oldallánc molekulatömegétől függően változik /1/. A megfelelő Amid I sávok viszonylag állandóak. Ezekben a rezgési módokban a peptidkötés hajlítási és nyújtási koordinátái keverednek, és úgy tűnik, a frekvencia a molekulaszervezettől függ. Megmutatták, hogy az eltolódás a peptidkötés diéderes szögével, főképpen a " φ " szöggel kapcsolatos /2/. Ez tehát egy lehetséges paraméter a peptidek másodlagos szerkezetének leírására. A jelenség mélyebb megértéséhez megbízható információ szükséges ezen molekulák vizes oldatban fellépő jellemző rezgéseiről.

Ezzel a céllal normálkoordináta analízis vizsgálatokat végeztünk kis molekulákra az oldatspektrumok alapján. A hangyasavat és a metilamint választottuk, melyek a peptid molekulákra jellemző funkciós csoportokkal rendelkeznek /3, 4/. Célszerű volt ezzel kezdeni, mivel az összetett molekulák spektrumértelmezése eredendően bizonytalan. Ez a bizonytalanság csak nő gázfázisról oldatfázisra áttérve, a rezgési alaphfrekvenciák eltolódása miatt. Ezek a frekvenciaeltolódások a kémiai funkciós csoportokra és az adott rezgési belső koordinátára egyaránt jellemzőek.

*Az Anyag- és Molekulaszervezeti Munkabizottság ülésén (1991. szept. 17.) tartott előadás.

Ebben a tanulmányban a hangyasav és a metilamin példáján keresztül bemutatjuk az oldott molekulák rezgési spektrumának analízisére általunk alkalmazott eljárást. A módszer fő vonásai a következők:

1. Az *ab initio* erőállandókon alapuló egyszerű harmonikus rezgési analízis az oldott molekulák rezgési spektrumának hasznos interpretációját nyújtja.

2. Az *ab initio* szupermolekula-számítások alapján megállapíthatjuk, hogy a frekvenciaváltozások tendenciái összhangban vannak mind a számítási eredményekkel, mind a kísérleti észlelésekkel.

3. Az *ab initio* erőállandó-mátrixok skálázása megbízható alapot nyújt az összetett molekulák spektrumában megjelenő sávok hozzárendeléséhez.

4. Kis molekulák spektrumának sikeres értelmezése hasznos információt szolgáltat összetett molekulák spektrumában észlelhető szisztemetikus változások megértéséhez.

Gázfázisú molekulák rezgési analízise

Az itt tárgyalt módszerek teljesen általános megközelítést jelentenek az oldott molekulák tanulmányozására. Célszerű az utóbbi 25 év alatt végbement fejlődés áttekintésével kezdeni, ami lehetővé tette a gázfázisú molekulákra használt közelítés oldott molekulákra való kiterjesztését.

Vegyük észre, hogy a rezgési számítások fejlődését egyrészt a számítástechnika teljesítőképességének növekedése tette lehetővé, másrészt ugyanilyen fontos a jelentős matematikai módszerek fejlődése /5/, amelyek szellemi háttérrel biztosítottak ezen problémák megértéséhez. Ennek az intellektuális háttérnek a szükségessége érthetővé válik, ha megpróbáljuk elképzelni az oldott molekulák rezgési viselkedésére felállított különböző modellek ellenőrzésének komplexitását. Az eredeti módszer és a további fejlesztések nagy része Pulay Péternek és munkatársainak (Eötvös Loránd Tudományegyetem) köszönhető /6, 7/.

Tárgyalásunk szempontjából célszerű csak a molekularezgések harmonikus analízisét tekinteni. Bonyolultabb problémák, mint például az anharmonikus analízis és forgási-rezgési csatolás megoldhatók számítási módszerekkel, de ezek nem alkalmazhatók oldott nagy molekulák vizsgálatára /5/. A klasszikus GF normálkoordináta analízisnél (Wilson, Decius, Cross /8/) lényeges molekuláris paraméterek: az egyensúlyi geometria, amely a G-mátrix elemeit határozza meg; és az F-mátrix elemei, a harmonikus erőállandók, amelyek közvetlen kapcsolatban állnak a frekvenciákkal.

A molekulageometria modellezhető a Schrödinger-egyenlet megoldásával kapott energiaminimummal, ab initio eljárást használva, általában LCAO hullámfüggvény formalizmusból kiindulva (Gauss-típusú bázisfüggvényekkel). Ez az energiaminimum a kiindulópontja az erőállandók meghatározásának, mivel a harmonikus közelítéshez szükséges, hogy az energia magkoordináták szerinti első deriváltja eltűnjön. Az energia magkoordináták szerinti második deriváltjai a harmonikus erőállandók.

Az SQM módszer

Már korai számításokban megállapították, hogy a véges bázisú egydetermináns SCF számítások túlbecsülik a diagonális erőállandókat /7/. A diagonálistól kívüli elemek számítása mégis nagy előrelépést jelentett, mivel ezek csupán spektrumanalízissel általában nem voltak megkaphatók, és a számított értékek gyakran közvetlenül kiegészítették a már ismert diagonális erőtereket. Pulay és társai korán felismerték, hogy a számított erőállandó-mátrixok és az észlelt kísérleti rezgési frekvenciák közötti eltérések szisztematikusak és egységes úton korrigálhatók /9/. A korrekciós eljárás lényege, hogy empirikus skálafaktorokat kapjunk az erőállandó-mátrixra, amelyek az erőállandók értékét úgy csökkentik, hogy a kísérleti frekvenciákhoz illeszkedjenek. Azt is tapasztalták, hogy ezek a skálafaktorok gyakran bizonyos kémiai csoportok belső koordinátáira jellemzőek, és hasonló molekulákra alkalmazhatóak. Ezeknek az ötleteknek a megvalósítása SQMFF (Scaled Quantum Mechanical Force Field; skálázott kvantummechanikai erőter) módszerként ismert, és széles körben alkalmazzák rezgési számításoknál.

Érdemes néhány példát idézni ezen módszer sikerére, az oldott molekulákrak későbbiekben kapott eredményekkel való összehasonlítás kedvéért. Pulay és társai kiszámították a benzol skálázott erőterét /11/, a rezgési koordinátákat úgy csoportosítva, hogy csak hat skálafaktor volt szükséges a kísérleti frekvenciák $6,7 \text{ cm}^{-1}$ pontossággal való reprodukálására. Ezt követően aromás molekulák vizsgálata során ezeket a skálafaktorokat vitték át a számított erőállandó-mátrixok korrigálására. A piridinnél /12/, a C-H nyújtási frekvenciákat is figyelembe véve, $9,7 \text{ cm}^{-1}$ pontosságot sikerült elérni; csak a nehézatomokat tartalmazó belső rezgési módokat tekintve $5,7 \text{ cm}^{-1}$ pontosság adódott. A naftalinra /13/, a C-H nyújtási frekvenciákat is figyelembe véve, $6,5 \text{ cm}^{-1}$ pontossággal szolgáltatva az eredményeket ez az eljárás. Az anilin esetén /14/, a C-H nyújtási frekvenciákat és az amin csoport inverzióját és torzióját kizárva, $9,1 \text{ cm}^{-1}$ volt az eltérés. A fenilacetilénre (a C-H nyújtá-

si frekvenciákat az anharmonicitás miatt kizárva) a pontosság 10 cm^{-1} -nél jobb volt.

Az SQMF módszer tárgyalásunk szempontjából fontos jellemzői a következők:

1. Az erőállandó-mátrixok skálázása figyelembe veszi a kis bázis alkalmazásából, az elektronkorreláció elhanyagolásából, sőt az anharmonikus effektusokból eredő korlátokat. Ez lényeges vonás, mivel már közepes nagyságú molekulák ab initio számítása is óriási számítástechnikai követelményeket támaszt.

2. A skálafaktorok a kémiai csoportokra és az egyes rezgési belső koordinátákra jellemzőek. Így pl. a kötés nyújtási erőállandók skálafaktorai nagyobbak, mint a kötés hajlítási állandói. Hasonló típusú rezgések skálafaktorai közelebb állnak egymáshoz, mint más típusú rezgési módokéhoz. Az alacsony energiájú, kis erőállandójú koordinátákat néha jobb skálázatlanul hagyni; ezeket a módokat egyébként is óvatosan kell kezelni, mivel erőállandók rendkívül érzékenyek a bázis választásra, például a polarizációs függvényekre.

3. Bizonyos belső rezgési koordináták skálafaktorainak hasonlósága lehetővé teszi átvitelüket más molekulákra. Így kis molekulákra végzett számítások alkalmasak összetett, de hasonló molekulák rezgési spektrumainak tanulmányozására.

Mielőtt rátérnénk ezen módszer oldott molekulákra való alkalmazására, lényeges megemlíteni a rezgési spektrumokból nyert információk néhány alapvető korlátját. Mivel a független frekvenciák száma kicsi az erőállandókéhoz képest, és nem áll rendelkezésre szisztematikus információ az anharmonikus korrekciókról, a harmonikus közelítés gyakran elegendő az összetett molekulák megértéséhez.

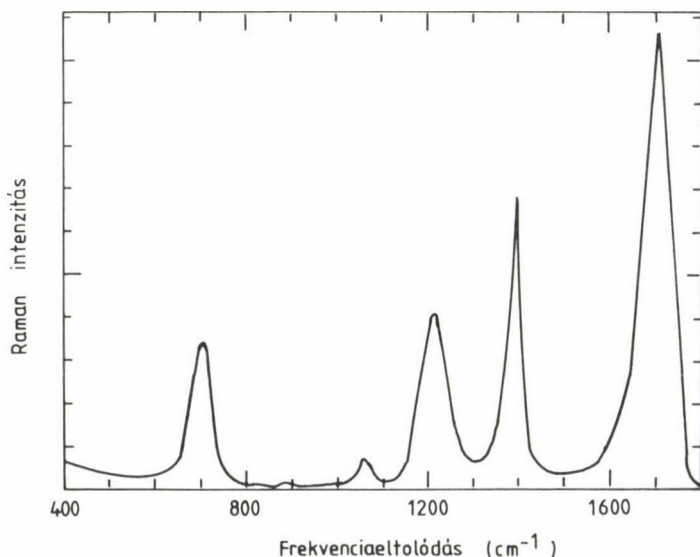
J. E. Boggs professzor szavait idézve: "... bár a rezgési erőterek meghatározására tett kísérleteket akadályozza a kísérleti adatok hiányossága. Sőt a spektrum is túl nyonyolult lehet, hogy egyszerűen és teljes mértékben asszignálhassuk, a független adatok száma a legegyszerűbb molekulák kivételével nem elegendő a rezgési erőter teljes meghatározásához, még harmonikus oszcillátor közelítésben sem." /16/

Így azt várhatjuk, hogy a vízmolekulák mozgásának kiátlagoló hatása befolyásolja a molekularezgéseket, de a rendelkezésre álló információ korlátozott, ezért feltesszük, hogy — első közelítésben — nincs szisztematikus eltérés a harmonikus oszcillátor modelltől.

Oldott molekulák rezgési analízise

A következőkben az oldott molekulák spektrumértelmezésére használt *ab initio* számítási módszerünket tárgyaljuk. A dipeptidok fent említett Amid I és Amid III rezgéseinek szisztematikus viselkedése [1, 2] alapján arra következtethetünk, hogy a víz a molekuláris rezgéseket jól definiálható módon befolyásolja. Örömmel tapasztaltuk, hogy a számított frekvenciák legegyszerűbb skálázása (egyetlen skálafaktor-értékkel), az Amid I frekvenciákhoz való illesztéssel sikerrel reprodukálta a számított spektrumban fellépő tendenciákat, a kísérletben észleltekhöz hasonlóan. Gondosabb skálázás nem volt lehetséges a belső koordináták ezen kevert rezgési módokban való bizonytalan eloszlása miatt.

A probléma mélyebb megértésére rezgési analízis sorozatot végeztünk az aminosavakhoz hasonló funkciós csoportokkal rendelkező egyszerű molekulákra. Itt most a hangyasavat és a metilamint tárgyaljuk. A hangyasav esetében a gőzfázisú asszignáció a monomer molekula neon-mátrixban való vizsgálatán alapul [17]. Ezek a körülmények reprezentálják legjobban a molekulát izolált fázisban dimerizáció és egyéb intermolekuláris H-híd kötések nélkül. A hangyasav vizes oldatának Raman spektruma az 1. ábrán látható. Az asszignált frekvenciák, az oldott aminosavaknál észlelthez hasonlóan, eltolódást mutatnak az 1. táblázatban megadott neon-mátrix vizsgálatnál tapasztalthoz ké-



1. ábra

1. táblázat

A hangyasav rezgési frekvenciái különböző fázisokban*

Fő mód	"Gőz" cm^{-1}xx	Vizes oldat cm^{-1}
CO szimmetrikus deformáció	625	700
CO ^H torzió	641	850 ^{xxx}
CH wag	1033	1063
CO ^H nyújtás	1105	1213
OH hajlítás	1223	1380
CH síkbeli hajlítás	1387	1400
CO nyújtás	1776	1709
CH nyújtás	2943	2947
OH nyújtás	3570	—

Általánosított szimmetriakoordináta definíciók

koordináta	definíció
XY ^a s ^b	$\Delta z(\text{XY})$
XY b	$\Delta \theta(\text{ZXY})$
XY ob = XY wag	$\Delta \omega(\text{XYZC})$
XY t	$\Delta \tau(\text{XY})$
XY ss	$[\Delta z(\text{XY}^1) + \Delta z(\text{XY}^2)] / \sqrt{2}$
XY as	$[\Delta z(\text{XY}^1) - \Delta z(\text{XY}^2)] / \sqrt{2}$
XH ₃ ss	$[\Delta z(\text{XH}^1) + \Delta z(\text{XH}^2) + \Delta z(\text{XH}^3)] / \sqrt{3}$
XH ₃ as ¹	$[2\Delta z(\text{XH}^1) - \Delta z(\text{XH}^2) - \Delta z(\text{XH}^3)] / \sqrt{6}$
XH ₃ as ²	$[\Delta z(\text{XH}^2) - \Delta z(\text{XH}^3)] / \sqrt{2}$
YXH ₃ sd	$[\Delta \theta(\text{H}^2\text{XH}^3) + \Delta \theta(\text{H}^1\text{XH}^2) + \Delta \theta(\text{H}^1\text{XH}^3) - \Delta \theta(\text{YXH}^1) - \Delta \theta(\text{YXH}^2) - \Delta \theta(\text{YXH}^3)] / \sqrt{6}$
YXH ₃ ad ¹	$[2\Delta \theta(\text{H}^2\text{XH}^3) - \Delta \theta(\text{H}^1\text{XH}^2) - \Delta \theta(\text{H}^1\text{XH}^3)] / \sqrt{6}$
YXH ₃ ad ²	$[\Delta \theta(\text{H}^1\text{XH}^2) - \Delta \theta(\text{H}^1\text{XH}^3)] / \sqrt{2}$
YXH ₃ r ¹	$[2\Delta \theta(\text{YXH}^1) - \Delta \theta(\text{YXH}^2) - \Delta \theta(\text{YXH}^3)] / \sqrt{3}$
YXH ₃ r ²	$[\Delta \theta(\text{YXH}^2) - \Delta \theta(\text{YXH}^3)] / \sqrt{2}$
CO sd	$[2\Delta \theta(\text{XCY}) - \Delta \theta(\text{XCO}) - \Delta \theta(\text{YCO})] / \sqrt{6}$
CO r	$[\Delta \theta(\text{XCO}) - \Delta \theta(\text{YCO})] / \sqrt{2}$
CH ib	$[\Delta \theta(\text{OCH}) - \Delta \theta(\text{O'CH})] / \sqrt{2}$
CNH ₂ scissors	$[2\Delta \theta(\text{H'NH'}) - \Delta \theta(\text{HNC}) - \Delta \theta(\text{H'NC})] / \sqrt{6}$
CNH ₂ twist	$[\Delta \theta(\text{HNC}) - \Delta \theta(\text{H'NC})] / \sqrt{2}$

^aX, Y, Z: a fő mozgást jellemző atomok. Lehetnek H, C, O, ill. N a különböző molekulákban.

^bRövidítések: s = nyújtás (stretch), b = hajlítás (bend), ss = szimmetrikus nyújtás, as = aszimmetrikus nyújtás, sd = szimmetrikus deformáció, ad = aszimmetrikus deformáció, r = kaszáló (rock), ib = síkbeli hajlítás (in plane bend), ob = síkra merőleges hajlítás (out of plane bend; wag).

pest. A számított erőállandó-mátrixot egydetermináns SCF módszerrel, 4-31G bázissal kaptuk, a GAUSSIAN program sorozatot /18/ használva. Ezt az erőállandó mátrixot skáláztuk a "vizes" frekvenciákra, minden belső módra egy külön skálafaktort alkalmazva. Ez szükséges volt azon szembeszökő változások miatt, ami a hasonló belső rezgési módokban a vízzel való kölcsönhatás miatt jön létre. A számítás sikeresen reprodukálja a két különböző izotóp-helyettesítésű molekula frekvenciáit, az átlagos eltérés 17 cm^{-1} . A "vizes" frekvenciák potenciális energia eloszlása egészen hasonló a neon-mátrix adatokból kiterjesztett bázissal (kötés-függvényt alkalmazva) kapott "gőz" fázisú eredményekhez; azzal az eltéréssel, hogy az OD torziós mód magasabb frekvenciához tolódik el, mint a CO szimmetrikus deformációs mód, a nehézvízes oldatban levő speciesz esetén. Ezt a torziós sáv nem észlelhető közvetlenül a vizes oldat Raman spektrumában, de 850 cm^{-1} -hez rendelhető, ezen rezgési módnak a tiszta folyadék IR spektrumában 830 cm^{-1} -nél megjelenő sávja alapján. Ezen eredmények alapján feltételezhető, hogy az izolált molekulák erőállandó-mátrixának skálafaktorokkal való egyszerű korrekciója segít a víz rezgési frekvenciákra kifejtett hatásának megértésében.

Ennek az egyszerű eljárásnak a hasznossága a metilamin vizsgálata során is bebizonyosodott /4/. A metilamin SQM erőter-számításokkal kapott potenciális energia eloszlását a 4. táblázatban adtuk meg. Ezt egyetlen molekula számított erőállandó-mátrixából kiindulva határoztuk meg, úgy hogy négy izotóp-helyettesített specieszt reprodukáljon. A metilamin rezgési spektruma iránt folyamatos a tudományos érdeklődés, mivel egyszerű példaként szolgál két alacsony energiájú, nagy amplitúdójú mozgás közötti csatolásra. Az amin csoport hidrogénjei jellegzetes torziós ("twisting") mozgást végeznek a CN tengely körül, míg a metil hidrogének kaszázó ("rocking") mozgást a szénatom mint középpont körül. Ez a két mozgás csatolódik, oly módon, hogy a rezgési alapfrekvenciák ezen két rezgés plusz és mínusz kombinációi. Ezen frekvenciák hozzárendelése vita tárgyát képezte; Pulay és Török /19/ egy 0,9 értékű skálafaktort használt a nyújtásokra és egy 0,8 értékűt a hajlítások-

←
*Az 1–3. táblázatok adatai az alábbi cikkből származnak: "Effects on hydration on scale factors for ab initio force constants". Robert W. Williams, Alfred H. Laurey: J. Comput. Chem. 1991, 12 (6), 761–777. Copyright: 1991, John Wiley & Sons, Inc.

**A "gőz"-fázis értékek Redington neon-mátrix vizsgálat alapján hozzárendelt fundamentális frekvenciái. R. L. Redington, J. Mol. Spectroscopy 65, 171 (1977).

***Vizes oldatban nem észlelt frekvencia, a tiszta hangyasav IR vizsgálatán alapuló hozzárendelés.

2. táblázat

A hidratáció hatása a hangyasav erőállandóira és skálafaktoraira

Szimmetria ^c koordináta	Erőállandó ^d	Az erőállandó változása ^a			Skálafaktorok (%) ^b		
		1 H ₂ O	2 H ₂ O	3 H ₂ O	gőz	vizes	változás
SCF/4-31G							
CO s	15,064	-3,09	-6,46	-5,05	86,59	76,38	-11,79
CO ^H s	7,365	1,92	15,97	10,59	83,46	93,50	12,03
OH s	8,746	-0,05	-18,44	-20,58	82,36	58,80	-28,61
CH s	6,212	1,93	1,09	1,64	76,52	77,00	0,62
OH b	0,803	0,58	53,10	321,17	75,64	90,00	18,98
CO sd	1,337	2,29	60,89	67,75	91,80	125,00	36,16
CH ib	0,749	-1,31	0,63	-0,52	80,40	83,00	3,23
CH ob	0,522	2,93	6,56	8,71	77,50	77,50	0,00
CO ^H t	0,084	4,59	155,49	39,05	86,43	163,00	88,59
SCF/6-31G+							
CO s	14,390	-2,83	-5,76	— ^e	91,45	82,00	-10,33
CO ^H s	7,172	2,52	14,84	—	86,00	98,50	11,05
OH s	8,820	-0,10	-14,85	—	81,70	58,50	-28,40
CH s	6,279	1,13	0,45	—	76,10	76,00	-0,13
OH b	0,774	1,16	47,12	—	78,00	98,50	26,28
CO sd	1,307	2,58	53,35	—	92,50	119,00	28,65
CH ib	0,728	-0,71	1,46	—	83,00	85,00	2,41
CH ob	0,517	3,12	7,18	—	78,50	74,00	-5,73
CO ^H t	0,081	5,53	146,96	—	89,90	172,10	91,43

^aEzekben az oszlopokban a szupermolekula-számítások eredményei szerepelnek. Változás: $\{[a \text{ hidratált molekula ab initio erőállandója} / a \text{ hidratálatlan molekula ab initio erőállandója (az 1. oszlopból)}] - 1.0\} \times 100$.

^bA skálafaktorokat és a változásukat ezekben az oszlopokban a gőz- és a vizes fázisú spektrumok kísérleti értékei alapján számítottuk, csak a hidratálatlan molekula erőállandóit használva. A szupermolekula-számítások eredményeit nem használtuk itt.

^cA rövidítéseket és a szimmetriakoordináták definícióját az 1. táblázatban adtuk meg.

^dErőállandók: a hidratálatlan molekula ab initio számítással kapott skálázatlan diagonális erőállandói szimmetriakoordinátákban.

^eA három-vizes molekulákra 6-31G+ bázissal nem végeztünk számításokat.

ra, hogy a kötés-függvényeket is tartalmazó kiterjesztett bázissal kapott harmonikus erőállandó-mátrixot módosítsa. Eredményeik nem egyeztek Cray és Lord /20/ eredeti gázfázisú asszignációjával ezekre a csatolt módokra, de összhangban álltak szilárd fázisú méréseken alapuló asszignációkkal. A metilaminra vonatkozó számításainkat 4-31G bázissal végeztük. Az erőállandó-mátrix skálafaktorait két izotóp-helyettesített speciesz (vízben, illetve

3. táblázat

A vízben oldott hangyasav frekvenciái és potenciális energia eloszlása^a

Frekvencia (cm ⁻¹)			Potenciális energia eloszlás (%) ^b
Kísérleti	Számított	Eltérés	
HCOOD átlagos eltérés = 19 cm ⁻¹			
630	621	-9	CO sd(52), OD b(38), CO ^D s(9)
693	684	-9	CO ^D t(92), CH ob(8)
1011	1046	35	OD b(51), OD ^D s(26), CO sd(13), CO s(9)
1053	1049	-4	CH ob(92), CO ^D t(8)
1240	1279	39	CO ^D s(60), CO sd(30), OD b(7)
1396	1397	1	CH ib(89), CO s(9)
1695	1696	1	CO s(81), CH ib(8)
—	2209	—	OD s(99)
2955	2955	0	CH s(99)
HCOOH átlagos eltérés = 15 cm ⁻¹			
700	714	14	CO sd(69), OH b(15), CO ^H s(14)
850 ^C	854	4	CO ^H t(78), CH ob(22)
1063	1070	7	CH ob(78), CO ^H t(22)
1213	1178	-35	CO ^H s(54), OH b(34), CO s(8)
1380	1362	-18	OH b(41), CO ^H s(29), CO sd(27)
1400	1399	-1	CH ib(86), CO s(12)
1709	1707	-2	CO s(76), CH ib(9), OH b(7)
2947	2952	5	CH s(96)
—	3034	—	OH s(97)
HCOO átlagos eltérés = 0 cm ⁻¹			
765	765	0	CO ss(14), CO sd(86)
1065	1065	0	CH ob(100)
1350	1350	0	CO ss(86), CO sd(15)
1380	1380	0	CO as(26), CH b(74)
1600	1600	0	CO as(74), CH b(26)
2947	2947	0	CH s(101)

^aA HCOOH és HCOOD számított frekvenciáit egyetlen erőállandó mátrixszal kaptuk, a 2. táblázatban megadott faktorokkal skálázva. A HCOO számított frekvenciáit egy másik erőállandó mátrixszal és független skálafaktorokkal kaptuk.

^bA szimmetriakoordináták definícióinak rövidítését az 1. táblázatban adtuk meg.

^cEzt a Raman-spektrumban nem észlelt frekvenciát a szövegben leírtak szerint aszignáltuk.

nehézzvízben oldott CH₃NH₂) spektrumához illesztve kaptuk eredeti eredményeinket. Ezeket a skálafaktorokat és a számított erőállandó-mátrixot hasz-

4. táblázat

A vízben oldott metilamin skálázott 4-31G frekvenciái és potenciális energia eloszlása^a

Frekvencia (cm ⁻¹)			Potenciális energia eloszlás (%) ^b
Kísérleti	Számított	Eltérés	
CH ₃ NH ₂	átlagos eltérés = 19 cm ⁻¹		
—C	269	—	CN t(99)
955	933	-22	CNH ₂ wag(53), CN s(43)
—C	958	—	CNH ₂ twist(43), NCH ₃ r ¹ (40), NCH ₃ r ² (14)
1034	1077	43	CN s(45), NCH ₃ r ² (26), CNH ₂ wag(17), NCH ₃ r ¹ (9)
1172	1171	-1	NCH ₃ r ² (41), CNH ₂ wag(27), CN s(13), NCH ₃ r ¹ (13)
1323	1337	14	CNH ₂ twist(57), NCH ₃ r ¹ (27), NCH ₃ r ² (9), NCH ₃ ad ¹ (6)
1428	1429	1	NCH ₃ sd(87), NCH ₃ ad ² (9)
1465	1463	-2	NCH ₃ ad ² (49), NCH ₃ ad ¹ (31), NCH ₃ sd(14)
1479	1481	2	NCH ₃ ad ¹ (55), NCH ₃ ad ² (35), NCH ₃ r ¹ (6)
1602	1608	6	CNH ₂ scissor(99)
2822	2843	21	CH ₃ ss(85), CH ₃ as ¹ (15)
2964	2969	5	CH ₃ as ¹ (85), CH ₃ ss(15)
2980	2992	12	CH ₃ as ² (100)
—C	3400	—	NH ₂ ss(100)
—C	3442	—	NH ₂ as(100)
CH ₃ ND ₂	átlagos eltérés = 8 cm ⁻¹		
—C	226	—	CN t(100)
760	762	2	CND ₂ wag(89), CN s(5)
800	786	-14	CND ₂ twist(76), NCH ₃ r ¹ (17), NCH ₃ r ² (6)
995	998	3	CN s(77), CND ₂ scissor(12), CND ₂ wag(5)
1144	1139	-5	NCH ₃ r ² (56), NCH ₃ r ¹ (16), CN s(10), CND ₂ scissor(9)
1210	1202	-8	CND ₂ scissor(77), NCH ₃ r ² (10), CN s(8)
1222	1222	0	NCH ₃ r ¹ (53), CND ₂ twist(24), NCH ₃ r ² (16), NCH ₃ ad ¹ (5)
1427	1427	0	NCH ₃ sd(88), NCH ₃ ad ² (9)
1464	1463	-1	NCH ₃ ad ² (47), NCH ₃ ad ¹ (34), NCH ₃ sd(13)
1476	1479	3	NCH ₃ ad ¹ (55), NCH ₃ ad ² (38)
—C	2446	—	ND ₂ ss(99)
—C	2538	—	ND ₂ as(99)
2821	2843	22	CH ₃ ss(85), CH ₃ as ¹ (15)
2961	2969	8	CH ₃ as ¹ (85), CH ₃ ss(15)
2975	2992	17	CH ₃ as ² (100)
¹³ CD ₃ NH ₂	átlagos eltérés = 24 cm ⁻¹		
—C	250	—	CN t(99)
804	784	-20	NCD ₃ r ¹ (57), NCD ₃ r ² (22), CNH ₂ twist(18)
826	840	14	NCD ₃ r ² (56), NCD ₃ r ¹ (21), CNH ₂ wag(17)
949	935	-14	CN s(65), CNH ₂ wag(12), NCD ₃ sd(10), NCD ₃ r ² (9)

4. táblázat folytatása

Frekvencia (cm ⁻¹)			Potenciális energia eloszlása (%) ^b
Kísérleti	Számított	Eltérés	
1045	1022	-23	NCD ₃ sd(47), CNH ₂ wag(32), NCD ₃ ad ² (11), NCD ₃ r ² (6)
1065	1059	-6	NCD ₃ ad ¹ (46), NCD ₃ ad ² (39), NCD ₃ sd(9), CNH ₂ wag(7)
1065	1067	2	NCD ₃ ad ² (49), NCD ₃ ad ¹ (47)
1113	1175	62	NCD ₃ sd(35), CN s(34), CNH ₂ wag(29)
1256	1260	4	CNH ₂ twist (81), NCD ₂ r ¹ (12)
1600	1606	6	CNH ₂ scissor(99)
2078	2045	-33	CD ₃ ss(94), CD ₃ as ¹ (6)
2207	2196	-11	CD ₃ as ¹ (93), CD ₃ ss(6)
2222	2219	-3	CD ₃ as ² (99)
— ^c	3400	—	NH ₂ ss(100)
— ^c	3442	—	NH ₂ as(100)
¹³ CD ₃ ND ₂	átlagos eltérés = 14 cm ⁻¹		
— ^c	195	—	CN t(99)
704	690	-14	CND ₂ twist(47), NCD ₃ r ¹ (38), NCD ₃ r ² (13)
726	727	1	CND ₂ wag(72), NCD ₃ r ² (17), NCD ₃ r ¹ (6)
896	896	0	NCD ₃ r ² (41), CN s(29), NCD ₃ r ¹ (13), CND ₂ wag(7), CND ₂ scissor(6)
930	948	18	CN s(34), NCD ₃ sd(30), NCD ₂ r ² (15), CND ₂ wag(14), NCD ₃ r ₁ (5)
1031	1047	16	NCD ₃ r ¹ (31), CND ₂ twist(30), NCD ₃ ad ¹ (28), NCD ₃ r ² (9)
1064	1054	-10	NCD ₃ ad ² (72), NCD ₃ ad ¹ (23)
1097	1078	-19	NCD ₃ ad ¹ (47), NCD ₃ ad ² (25), CND ₂ twist(20), NCD ₃ r ¹ (5)
1139	1126	-13	NCD ₃ sd(66), CN s(19), CND ₂ scissor(8), CND ₂ wag(5)
1198	1195	-3	CND ₂ scissor(84), CN s(15)
2078	2045	-33	CD ₃ ss(94), CD ₃ as ¹ (6)
2204	2195	-9	CD ₃ as ¹ (93), CD ₃ ss(6)
2209	2218	9	CD ₃ as ² (99)
— ^c	2447	—	ND ₂ ss(98)
— ^c	2538	—	ND ₂ as(99)

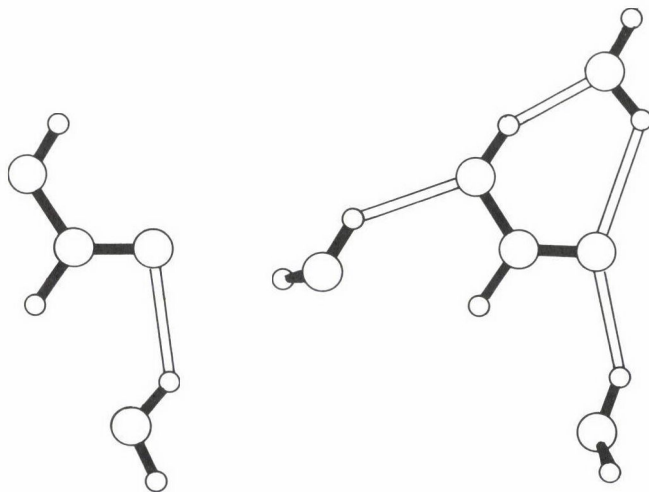
Össz. átlagos eltérés = 17 cm⁻¹^aA számított frekvenciákat a 4. referencia 1. táblázatában szereplő skálafaktorokkal kaptuk.^bA belső koordináták definíciójára használt rövidítéseket az 1. táblázatban közöljük.^cA Raman-spektrumban nem észlelt sáv (2., 3. ábra a 4. referenciában).

nálva előre jeleztük a megfelelő CD₃NH₂ specieszek fundamentális frekvenciáit. Az eredmények kiválóan egyeztek a később kapott kísérleti spektrummal. Még egy kis finomítást végeztünk a négy spektrum hibáinak kiegyenlítésé-

sére, melynek eredménye a 4. táblázatban látható. A metilaminnál tapasztaltak is alátámasztják módszerünk használhatóságát, különösen azért, mert a csatolt "twist-rock" módokra vonatkozó értékek a kísérletileg észlelt csúcsok helyére esnek. Szétváló csúcsok vannak 1337 (CH_3NH_2), 786 és 1222 (CH_3ND_2), 784 és 1260 (CD_3NH_2), 690 és 1047 cm^{-1} -nél (CD_3ND_2). Ez a gázfázisban észlelt csúcsok számának több mint kétszerese. Eredményeink megerősítik Pulay és Török /19/ asszignációját. Ily módon lehetővé válik oldott molekulák spektrumának felhasználásával az interpretációs bizonytalanságok feloldása. Módszerünk sikere növeli a bizalmat az ab initio módszerek vizes oldatban levő molekulák tanulmányozására való alkalmazhatósága iránt.

Szupermolekula-számítások

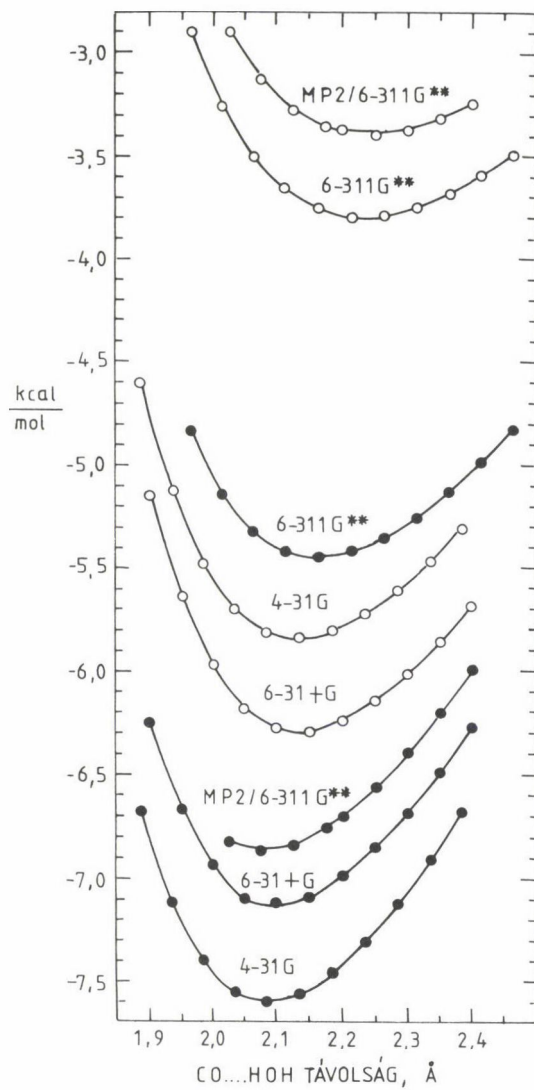
Ab initio módszerekkel felépíthető egy modell a víz és a kérdéses molekulák közötti kölcsönhatásra. A 2. ábrán a hangyasav egy, ill. három vízmolekulával alkotott komplexének optimalizált szerkezete látható. Számítástechnikai korlátok miatt elkerülhetetlen kis bázis, pl. 4-31G használata (az SQM erőter módszer szellemében). A geometriaoptimalizálás és a frekvenciaszámítások az izolált molekulákhoz hasonlóan történtek. A szupermolekulákra kiszámított és az izolált molekulákra kapott diagonális erőállandók összehasonlítása további alátámasztást nyújt ezen módszerek alkalmazhatóságára. A 2. táblázatban adtuk meg ezeket az összehasonlításokat 4-31G és 6-31G+ bá-



2. ábra

zist használva. A diffúz függvények használatára a 6-31G+ bázisban a következő bekezdésben a bázis szuperpozíciós hiba tárgyalásánál térünk ki. Ezeknek az összehasonlításoknak a molekula gázfázisból vizes oldatba kerülése során észlelt frekvencia-eltolódásoknál van jelentősége; a hangyasav esetén ezt az 1. táblázatban adtuk meg. A 2. táblázatban láthatók az egy, két, illetve három vízmolekulát tartalmazó hangyasav-klaszterekre végzett szupermolekula-számításokkal kapott diagonális erőállandók változásai, minden belső koordinátára vonatkozóan. Ez egyszerű módon reprezentálja a víz növekvő hatását a molekula rezgési frekvenciáira. Fontos megjegyezni, hogy azok a koordináták, amelyeket a víz befolyásol, a legnagyobb számított változást mutatják a szupermolekulákban; így pl. az oxigénatomot tartalmazó koordináták nagy változást mutatnak, míg a CH-csoportot tartalmazók számított változása kicsi. A másik fontos tény, hogy a szupermolekulákra számított változások tendenciája hasonló a gáz-, illetve az oldatfázisú spektrumokhoz illesztett skálafaktorok változásaihoz. Ez tovább növeli az *ab initio* módszerek oldatfázisú spektroszkópiai vizsgálatokban való alkalmazhatósága iránti bizalmat.

Mint ismeretes, a szupermolekula-számításokat befolyásolja a bázisfüggvények számának növekedése a klasztert felépítő atomi centrumok hozzáadásával. A szabadsági fokok növekedése befolyásolja az energiát, ami fontos az olyan rendszereknél, mint a van der Waals molekulák. Ez az effektus bázis szuperpozíciós hiba (Basis Set Superposition Error; BSSE) néven ismert, és először Boys és Bernardi tárgyalta /21/. Sok kutatás és vita folyik erről a kérdésről, egy jó diszkusszió és bibliográfia található Algona és munkatársai cikkében /22/. Az effektus közvetett becslésére 6-31G+ bázissal végeztünk szupermolekula-számításokat. Kimutatták, hogy a diffúz függvények használata egy ilyen bázisban csökkenti a BSSE-t /23/. A 2. táblázatban látható, hogy a diagonális erőállandók számított tendenciái hasonlóak a 4-31G és a 6-31G+ bázis esetén, tehát feltehető, hogy a rezgési sajátságokat a BSSE nem nagy mértékben befolyásolja. A hangyasav—egy víz rendszerre is végeztünk számításokat, szisztematikusan változtatva az intermolekuláris távolságot. A GAUSSIAN programrendszerbe /18/ beépített közelítő BSSE korrekciós módszert alkalmazva kiszámítottuk ezen pontok (a korrekciót is tartalmazó) energiáit. A különböző bázisokat és közelítési szinteket reprezentáló energiagörbék a 3. ábrán láthatók. Az intermolekuláris távolság energiaminimum-helyének eltolódása kicsi, és a frekvenciák újraszámolása 2 cm^{-1} , illetve kisebb változást eredményezett. Megállapíthatjuk tehát, hogy a BSSE hatása a rezgési sajátságokra elhanyagolható.



3. ábra

Következtetések

A fentiek alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az ab initio erőállandó-mátrixok vízben oldott molekulák spektrumára való skálázása hasznos eljárás, különösen biológiaiailag fontos nagy molekulák esetén.

Ez a skálázási eljárás

1. az oldat spektrumban észlelt frekvenciákat gyakorlatilag a gázfázisú spektrumokéhoz hasonló pontossággal reprodukálja;

2. a belső módok potenciális energia eloszlására oldatokban a gázfázisú analízisnél kapottakhoz hasonló eredményt ad;

3. az izotóp frekvencia-eltolódásokat is a gázfázisúhoz hasonlóan jól reprodukálja;

4. a skálafaktorokban, azon belső rezgési módok esetén, amelyek változását várjuk a vízzel való asszociáció hatására, drámai változásokat eredményez;

5. a skálafaktorok változását a "vizes" szupermolekula-aggregátumokra vonatkozó számítások során az erőállandók változásánál észlelt tendenciákkal összhangban adja meg.

Az így kiterjesztett, a vízzel való aggregáció korrekcióit is magában foglaló SQMFF módszer későbbi kutatások alapjává válhat vízben oldott nagy molekulák erőtereinek vizsgálatára, és hasznos információt szolgáltatathat a proteinek másodlagos szerkezetének meghatározásához.

Összefoglalás

Az SQM erőter módszer kiterjesztettük vízben oldott molekulákra. A hangyasav és a metilamin molekulákra 4-31G bázissal ab initio HF szintű SQM erőter-számításokat végeztünk, továbbá szupermolekula-számításokat végeztünk ezen molekulák vízzel alkotott aggregátumaira. Gőzfázisról vizes fázisra áttérve a skálafaktorok változása összhangban van a kísérleti észlelésekkel és a szupermolekula-számítások során a vizes aggregátumok diagonális erőállandóiban tapasztalt változásokkal. Eredményeink alapján a kiterjesztett SQM erőter módszer vízben oldott nagy molekulák rezgési erőterei vizsgálatának alapjává válhat.

Summary

The SQMFF method was extended to molecules in aqueous solution. Ab initio HF SQM force field calculations were carried out using 4-31G basis set for formic acid and methylamine, supermolecule calculations were also performed for the aggregates of these molecules with water. Turning from vapor phase to aqueous phase the changes in scale factors are consistent with experimental observations and with the trends in the diagonal force constants calculated for the supermolecule aggregates. On the basis of our results the extended SQMFF method becomes the basis for studying force fields of large molecules in aqueous solution.

Irodalom

1. Weaver, J., Williams, R. W.: Biopolymers, 30, 593 (1990).
2. Williams, R. W., Lowrey, A. H., Weaver, J.: Biopolymers, 30, 599 (1990).
3. Williams, R. W., Lowrey, A. H.: J. Comp. Chem., 12, 761 (1991).
4. Lowrey, A. H., Williams, R. W.: J. Mol. Struct., 253, 35–56, 57–74 (1992).
5. Boggs, J. E.: "Quantum Mechanical Determination of Static and Dynamical Structure", Chapter 13 in "Accurate Molecular Structures", A. Domenicano, I. Hargittai, eds. Oxford University Press, Oxford 1991.
6. Pulay, P.: Mol. Phys., 17, 197 (1969).
7. Fogarasi, G., Pulay, P.: in "Vibrational Spectra and Structure: a Series of Advances", J. R. Durig ed., Vol. 14, Elsevier, 1985, pp. 125–219.
8. Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, P. C.: "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, New York 1955.
9. Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F., Boggs, J. E.: J. Am. Chem. Soc., 101, 2550 (1979).
10. Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J. E., Vargha, A.: J. Am. Chem. Soc., 105, 7037 (1983).
11. Pulay, P., Fogarasi, G., Boggs, J. E.: J. Chem. Phys., 74, 3999 (1981).
12. Pongor, G., Fogarasi, G., Boggs, J. E.: J. Am. Chem. Soc., 106, 2765 (1984).
13. Sellars, H., Pulay, P., Boggs, J. E.: J. Am. Chem. Soc., 107, 6487 (1985).
14. Niu, Z., Dunn, K. M., Boggs, J. E.: Mol. Phys., 55, 421 (1985).
15. Császár, A., Fogarasi, G., Boggs, J. E.: J. Phys. Chem., 93, 7644 (1989).
16. Boggs, J. E.: in "Theoretical Models of Chemical Bonding", Vol. 3, Z. B. Maksic Ed., Springer-Verlag New York, in press.
17. Redington, R. L.: J. Mol. Spectrosc., 65, 171 (1977).
18. Gaussian 88, Frisch, M. J., Head-Gordon, M., Schlegel, H. B., Raghavachari, K., Binkley, J. S., Gonzalez, C., Defrees, D. J., Fox, D. J., Whiteside, R. A., Seeger, R., Melius, C. F., Baker, J., Martin, R. L., Kahn, L. R., Stewart, J. J. P., Fluder, E. M., Topiol, S., Pople, J. A.: Gaussian Inc. Pittsburgh PA, USA.
19. Pulay, P., Török, F.: J. Mol. Struct., 29, 239 (1975).
20. Gray, A. P., Lord, R. C.: J. Chem. Phys., 26, 690 (1959).
21. Boys, S. F., Bernardi, F.: Mol. Phys., 19, 553 (1970).
22. Algona, G., Ghio, C., Tomasi, J.: J. Phys. Chem., 93, 5401 (1989).
23. Bachrach, S. M., Streitwieser, Jr. A.: J. Am. Chem. Soc., 106, 2283 (1984).

Fordította:

Magdó Ildikó

TRIMETILSZILIL-KARBAMIDÁTOK ELŐÁLLÍTÁSA NITROGÉNTARTALMÚ
HETEROCIKLUSOS VEGYÜLETEKBŐL, VALAMINT SZOLVOLÍZISÚK VIZSGÁLATA*

SZALAY ROLAND¹, KNAUSZ DEZSŐ¹, SZAKÁCS LÁSZLÓ¹,
ÚJSZÁSZY KÁLMÁN², CSÁKVÁRI BÉLA¹

(¹ELTE TTK Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, Budapest;

²EGIS Gyógyszergyár, Önellő Szerkezetkutató Osztály)

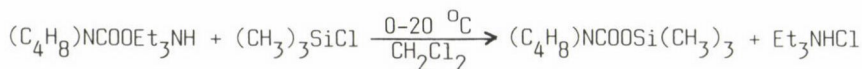
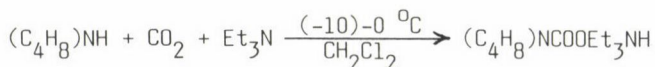
Érkezett: 1992. április 27-én

A trimetilszilil-karbamidátok hatékony szililezőszerei a protikus hidrogénatomot tartalmazó vegyületeknek (alkoholok, fenolok, karbonsavak), ezért származékképzési reakciókban, ill. szerves szintézisek intermedierjeinek előállításában előnyösen alkalmazhatók.

A vegyületcsoport kutatása során számos N-alkil-, ill. N-aril-szubsztituált karbamidsav trimetilszilil észtert sikerült előállítanunk /1, 2/.

Jelen közleményben, a munkánk folytatásaként, nitrogéntartalmú heterociklusok N-karbonsav trimetilszilil észtereinek előállításáról és vizsgálatáról számolunk be. A nitrogénatomot telített gyűrűben tartalmazó kiindulási vegyületek, az N-alkil szubsztituált származékokhoz hasonlóan, trietilamin jelenlétében végzett szén-dioxid-felvétele a megfelelő karbamidátsót eredményezte, melynek klórszilános szililezésével kaptuk a terméket /1/.

a)

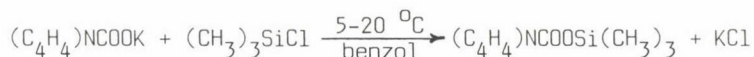
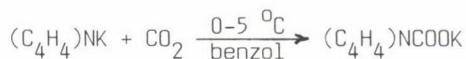
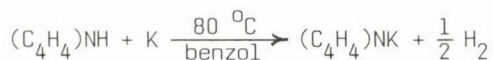


A fenti módszer nitrogéntartalmú heteroaromás karbamidsav trimetilszilil észterek előállítására nem alkalmas a nitrogénatom nemkötő elektronpárjának csökkent nukleofilitása miatt. Utóbbi származékok előállítását a kiindulási

*A Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság 1991. október 17-i ülésén tartott előadás.

vegyületekből elkészített káliumsón keresztül valósítottuk meg, pl. a pirrol-származékok esetén:

b)



A szerkezet és a reaktivitás közti kapcsolat tisztázása céljából összehasonlító szolvólíziskinetikai vizsgálatokat folytattunk az indol-1-karbonsav, ill. az indolin-1-karbonsav trimetilszilil észterekkel, a koncentrációváltozást abszorbanciameréssel követtük.

Kísérleti rész

Előállítások

(a) módszer: Pirrolidin-1-karbonsav-trimetilszililészter

KPG-keverővel, visszafolyós hűtővel és csepegtetőtölcsérrel felszerelt 500 ml-es háromnyakú lombikba öntünk 30,3 gramm (0,425 mol) pirrolidin és 59 ml (0,425 mol) trietilamin 150 ml diklórmétánban készített oldatát. Sós-jeges hűtés és intenzív keverés közben koncentrált kénsavval és difoszforpentoxiddal szárított szén-dioxid gázt vezetünk a reakcióelegybe, melyet a finom eloszlású hófehér karbamidátsó leválása kísér. A telítés kb. egy órát vesz igénybe. Ezután 54 ml (0,425 mol) trimetil-klórszilán diklórmétánban készült oldatát csepegtetjük az elegyhez erős keverés közben, kb. fél óra alatt. A beadagolás után, a hűtés elvételével, még további egy órán keresztül kevertetjük a lombik tartalmát szén-dioxid bevezetés mellett. Ezt követően inert atmoszféra alatt leszűrjük a kivált trietilammónium-kloridot, az oldószert légköri nyomáson ledesztilláljuk, majd kb. 100 ml pentán hozzáadásával kicsapjuk a még oldott ammóniumsót. A szűrést követően a pentánt ledestilláljuk, majd a terméket vákuumdestillációval tisztítjuk. Termelés: 44 g (55%), fp. 62 °C/3 mbar.

(b) módszer: Pirrol-1-karbonsav-trimetilszililészter

KPG-keverővel, visszafolyós hűtővel, gázbevezetéssel ellátott 500 ml-es háromnyakú lombikba kimérünk 13,0 gramm (0,332 mol) fémkáliumot 100 ml ben-

1. táblázat

A vegyületek jellemző fizikai állandói

Termék	Hozam (%)	Fp (°C/mbar)	GK retenciós index	Módszer
(C ₄ H ₈)NCOOSiMe ₃	55	62/3,0	1353	(a)
(C ₄ H ₄)NCOOSiMe ₃	58	65/1,5	1218	(b)
(C ₈ H ₈)NCOOSiMe ₃	62	118/3,0 (op.41)	1867	(a)
(C ₈ H ₆)NCOOSiMe ₃	65	102/1,5	1808	(b)

zolban. Hevítés közben erős keverés mellett szuszpendáljuk a megolvadt fémet. Ezt követően kb. fél óra alatt becsepegtetjük 22,3 gramm (0,332 mol) pirrol 100 ml benzolban készült oldatát. A hidrogéngáz fejlődése jól észlelhető, ennek megszűnte után hagyjuk a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűlni, majd száraz szén-dioxid gázt vezetünk be jeges hűtés közben kb. egy órán keresztül. Ezután 42,2 ml (0,332 mol) trimetil-klórszilán 100 ml benzolban készült oldatát csepegtetjük a lombikba kb. fél óra alatt, majd a hűtés megszüntetése után további egy órán át kevertetjük az elegyet. A kivált kocsonyás kálium-klorid csapadékot leszűrjük, a benzolt csökkentett nyomáson ledesztilláljuk. A terméket vákuumdesztillációval tisztítjuk. Termelés: 35 gramm (58%), fp. 65 °C/1,5 mbar.

A vegyületekre vonatkozó termelési adatokat, jellemző fizikai állandókat, valamint az előállításuknál alkalmazott módszert az 1. táblázatban tüntettük fel. A kapott termékek azonosításához különböző spektroszkópai módszereket használtunk fel (MS, IR, ¹H-NMR). A jellemző spektrumadatokat a 2. táblázatban foglaltuk össze. Az összehasonlíthatóság végett a szaggatott vonal alatt feltüntettük a már korábban előállított vegyületekre mért értékeket.

A tömegspektrumokat AEI MS 902 típusú spektrométerrel vettük fel, 70 eV-os elektronütköztetéssel. Az infravörös spektrumokat SPECORD 75 típusú készülékkel regisztráltuk, oldószernek spektroszkópai tisztaságú CCl₄-ot választottunk. Az ¹H-NMR spektrumokat 250 WM Brucker típusú készülékkel vettük fel 250 MHz-en. Oldószernek CDCl₃-ot, belső referensnek TMS-t alkalmaztunk. A gázkromatográfiás retenciós indexeket CHROMPACK-9000 típusú készülékkel határoztuk meg. Mérési körülmények: DB-1701 kapilláris oszlop (15 m hossz, 0,25 mm belső átmérő), nagy tisztaságú He-vivőgáz, kolonnatér 200 °C, belépőnyomás 35 kPa, vivőgázáram 0,36 ml/min, split-arány 1:200.

2. táblázat

A vegyületek jellemző spektroszkópai adatai

Termék	MS				IR	¹ H-NMR	Irod.
	M ⁺ m/e	(%)	M-15 ⁺ (%)	M-44 ⁺ (%)	ν(C=O) (cm ⁻¹)	δ(OSiMe ₃) (ppm)	
(C ₄ H ₈)NCOOSiMe ₃	187	31	100	5	1684	0,29	
(C ₄ H ₄)NCOOSiMe ₃	183	33	13	31	1728	0,40	
(C ₈ H ₈)NCOOSiMe ₃	235	64	28	53	1682	0,38	
(C ₈ H ₆)NCOOSiMe ₃	233	28	7	61	1721	0,50	

R ¹ R ² NCOOSiMe ₃							
R ¹ R ²							
Me Me	161	15	100	0	1682	0,29	/1/
Et Et	189	15	80	0	1676	0,29	/1/
H C ₆ H ₅	209	34	17	20	1719	0,34	/2/
H p-MeC ₆ H ₄	223	42	14	19	1717	0,31	/2/
H p-ClC ₆ H ₄	243	43	26	33	1720	0,33	/2/

Szolvolíziskinetikai vizsgálatok

Oldószernek dioxánt (UV) választottunk, melyet fémnátriumon forraltunk és használat előtt frissen desztilláltunk. A szolvilizáló ágens 2-propanol (UV) volt, melyet CaH₂-en forraltunk, ledesztilláltunk és használat előtt fémnátriumról újradesztilláltuk. A szubsztrátkoncentráció 1×10^{-3} mol dm⁻³ volt, az alkoholt 500-szoros feleslegben alkalmaztuk. A sóhatás vizsgálatához 2-propanolban oldott LiCl-ot használtunk. A reakciót a szubsztrát/dioxán oldat és a LiCl/2-propanol 1:1 térfogatarányú elegyítésével indítottuk el. A szolvolízis követéséhez SPECORD M40 UV/VIS Zeiss típusú regisztráló spektrofotométert alkalmaztunk, 0,5 cm rétegvastagságú termosztálható csiszoltdu-gós kvarcküvetékkal.

Eredmények

Előkísérleteinkben az ionerősség reakciósebességre gyakorolt hatását tanulmányoztuk eltérő LiCl-koncentrációjú mintákkal 35 °C hőmérsékleten. A mért értékeket a 3. táblázatban tüntettük fel.

A sebességi állandók összevetéséből megállapítható, hogy a szolvolízis sebessége érzékeny a közeg ionerősségére, tehát a további vizsgálatokat adott sókoncentráció mellett végeztük. A sebességi állandók értékének növe-

3. táblázat

Az indol-1-karbonsav és az indolin-1-karbonsav trimetilszilil észterek szolvólízis sebességének függése a LiCl-koncentrációtól (35 °C)

	LiCl-koncentráció (mol dm ⁻³)		
	0,0	1,0×10 ⁻²	2,0×10 ⁻²
k × 10 ⁵ (s ⁻¹)			
(C ₈ H ₆)NCOOSiMe ₃	790	2000	2910
(C ₈ H ₈)NCOOSiMe ₃	4,3	7,1	15,5

kedése a növekvő ionerősséggel azzal magyarázható, hogy a reakció poláros átmeneti állapoton keresztül megy végbe. A folyamat aktiválási paramétereinek meghatározása végett a különböző hőmérsékleteken mért sebességi állandókat a 4. táblázatban foglaltuk össze. A szaggatott vonal alatt felsorolt példák korábbi mérések eredményeit tartalmazzák.

Az adatok összevetéséből kitűnik, hogy az indolin származék hasonló reaktivitást mutat az N-aril szubsztituált szilil-karbamidátokkal, míg az indol származék jóval gyorsabban szolvólizál. A 25 °C hőmérsékletre számított aktiválási paramétereket az 5. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

A pszeudo-elsőrendű sebességi állandók

	k × 10 ⁵ (s ⁻¹)			Irod.
	25 °C	35 °C	45 °C	
(C ₈ H ₆)NCOOSiMe ₃	1550	2000	2550	
(C ₈ H ₈)NCOOSiMe ₃	4,7	7,1	12,3	

XPhN(H)COOSiMe ₃				
X:				
p-MeO	3,8	7,6	15,1	/3/
p-Me	4,5	8,8	16,9	/3/
m-Me	5,0	9,5	18,6	/3/
H	6,0	11,3	22,1	/3/
m-MeO	7,9	14,3	25,5	/3/
p-Cl	9,0	16,1	29,4	/3/
m-Cl	12,9	22,3	39,3	/3/
m-Br	14,1	22,1	34,8	/3/
o-Me	9,0	19,4	38,8	/3/

5. táblázat

Az aktiválási paraméterek (25 °C)

	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	Irod.
(C ₈ H ₆)NCOOSiMe ₃	17	-222	83	
(C ₈ H ₈)NCOOSiMe ₃	35	-210	98	

XPhN(H)COOSiMe ₃				
X:				
p-MeO	50	-162	100	/3/
p-Me	48	-166	100	/3/
m-Me	47	-169	99	/3/
H	47	-167	98	/3/
m-MeO	42	-183	98	/3/
p-Cl	42	-180	98	/3/
m-Cl	40	-187	97	/3/
m-Br	32	-212	97	/3/
o-Me	50	-160	99	/3/

Értékelés

A 2. táblázat adatait összevetve megállapítható, hogy spektroszkópiai jellemzőik alapján a vegyületek különböző csoportokba oszthatók. A nitrogén-atomon alifás szubsztituenst tartalmazó származékok esetében az M-15⁺ fragmension intenzitása nagyobb, mint az N-aril szubsztituált és a heteroaromás vegyületek csoportjában, ezzel szemben az M-44⁺-es csúcs intenzívebb az utóbbi származékoknál. Ez azt jelenti, hogy az alifás sorban a molekulaion metilvesztéssel járó fragmentációja kedvezményezett, míg az aromás rendszerknél a szén-dioxid veszteség.

Az infravörös spektrumokban megjelenő, karbonilcsoportokhoz tartozó vegyértékrezgések frekvenciáit összehasonlítva megállapítható, hogy az alifás sorban kb. 40 cm⁻¹-gyel alacsonyabb hullámszámértékek jelentkeznek, szemben az N-aril és heteroaromás származékokkal. Ez azzal magyarázható, hogy az alifás sorban a karbonilszén–oxigén kötés gyengébb a nitrogénatom magános elektronpárjával történő konjugáció következtében, ezzel összefüggésben viszont a nitrogén–karbonilszén kötés erőssége növekszik a π -jelleg növekedésével.

Az előzőeknek megfelelően az amidkötés konjugációs állapotának különbözősége fejeződik ki az egyes vegyületcsoportokra jellemző karbonil-frekven-

ciákban, valamint a karbonilszén—nitrogén közötti kapcsolat erősségét tükröző tömegspektroszkópiás fragmentációban is.

Az amidkonjugáció különböző mértéke alapján értelmezhető az indolin-1-karbonsav és az indol-1-karbonsav trimetilszilil-észterek szolvólízis-sebeségében jelentkező nagyfokú eltérés. Az aktiválási entrópiák közel azonos értéke azonos szolvatáltsági állapotot tükröz. Az aktiválási entalpiák jelentős eltérése azzal értelmezhető, hogy az indolszármazék nitrogénjének nemkötő elektronpárja az indolgyűrű aromás rendszerének része, míg az indolin vegyület esetében a nitrogén nemkötő elektronpárja az amidkonjugációban szerepel. Ennek megfelelően a karbonilszén—nitrogén kötés az indol-1-karbonsav trimetilszilil észterében gyengébb, mint az indolin származékban.

Összefoglalás

Néhány nitrogéntartalmú heterociklusos vegyület N-karbonsav trimetilszilil észterét állítottuk elő. A pirrol és az indol megfelelő származékát új módszerrel, a kiindulási vegyületekből nyert N-karbonsav káliumsójának klórszilános szililezésével készítettük el. A pirrolidin és az indolin származékának szintézisét a megfelelő N-karbonsav trietilammónium sóján keresztül valósítottuk meg. A termékek spektroszkópiai adatai jellegzetes különbségeket mutatnak, melyek az amidkötés eltérő konjugációs állapotával értelmezhetők. A szerkezeti sajátosságok a vegyületek reaktivitásában is megnyilvánulnak, ezt mutatják az indol és az indolin származékok szolvólízis-kinetikai vizsgálatának eredményei.

Summary

Some trimethylsilylated heterocyclic carbamides were prepared. In a new synthetic way the pyrrole and the indole derivatives were made from the potassium salt of N-carboxylic acid of the starting compound using chlorosilane. The synthesis of pyrrolidine and indoline derivatives was effected through the triethylammonium salt of corresponding N-carboxylic acid. Significant differences in spectrum data between products can be well explained upon the different extent of conjugation of amide bonds. Results of studying the solvolysis reaction of indole and indoline derivatives demonstrate the different chemical reactivity based upon structural properties.

Irodalom

1. Knausz, D., Meszticzky, A., Szakács, L., Csákvári, B., Újszászy, K.: J. Organomet. Chem., 256 (1983) 11.
2. Knausz, D., Kolos, Zs., Rohonczy, J., Újszászy, K.: Acta Chim. Hung. (1985) 167.
3. Böcskei, Zs., Knausz, D., Gál, M., Szakács, L., Csákvári, B.: J. Organomet. Chem., 342 (1988) 159.

ÚJ KARBAMIDSAV-SZILILÉSZTEREK SZINTÉZISE ÉS REAKCIÓI*

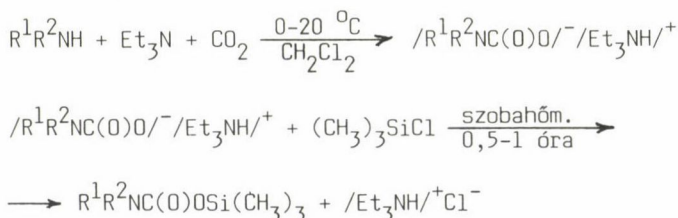
MÖRTL MÁRIA, KNAUSZ DEZSŐ, SZAKÁCS LÁSZLÓ, CSÁKVÁRI BÉLA

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék,
1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 2.)

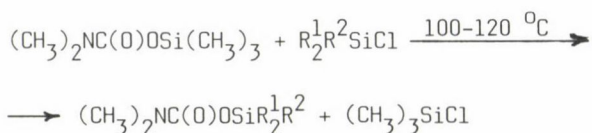
Érkezett: 1992. április 27-én

Karbamidsav-szililészterekkel kapcsolatos munkánk keretében nagy térigényű csoportokat tartalmazó vegyületeket állítottunk elő abból a célból, hogy tanulmányozzuk ezen vegyületek reaktivitását különböző nukleofil reaktánsokkal, és ezen keresztül következtessünk a reakciók mechanizmusára.

A nitrogénen különböző alkilszubsztituenseket tartalmazó vegyületek szintézisére a korábban kidolgozott eljárásunk alkalmazható /1/, amely szerint a megfelelő N,N dialkil-karbamidsav-alkilammóniumsók trimetil-klórszilánal való szililezése szolgáltatja a kívánt vegyületet:



A szilíciumon nagy térigényű csoportot tartalmazó származékok előállítására a fenti eljárás nem alkalmazható, ezeket a vegyületeket a Sheludjakov és munkatársai által kidolgozott módszerrel /2/ szintetizáltuk. N,N-dimetil-karbamidsav-trimetilszililészterből és a megfelelő klórszilánból kiindulva jutottunk a kívánt vegyülethez:



*A Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság 1991. október 17-i ülésén tartott előadás.

Vizsgáltuk ezen vegyületek, valamint N-aril, ill. heteroaromás származékok reakcióit klórhangyasav-észterekkel és laktonokkal.

Kísérleti rész

Előállítások

1.1. N-metil-N-benzil-karbamidsav-trimetilszililészter előállítása

A reakcióhoz felhasznált aminokat abszolútizáltuk oly módon, hogy szilárd KOH-on való tárolást követően felhasználás előtt CaH_2 -ről ledesztilláltuk. Keverővel, visszafolyós hűtővel, gáz ki- és bevezetőcsővel ellátott háromnyakú lombikba bemértünk $15,0 \text{ cm}^3$ (0,118 mol) metil-benzil-amint, valamint $17,2 \text{ cm}^3$ (0,120 mol) Et_3N -t és 100 cm^3 víz- és sósavmentes CH_2Cl_2 -t. A lombikot acetonos szárazjeges hűtőkeverékbe helyeztük, és keverés közben a reakcióelegyet cc. kénsavval és P_2O_5 -dal szárított CO_2 gázzal telítettük, melynek során fehér kristályos tömeg vált ki. Ezt követően a gázbevezető cső helyére csepegtető tölcsért helyeztünk, a reakcióelegyet hagytuk szobahőmérsékletre felmelegedni, majd keverés közben $14,9 \text{ cm}^3$ (0,117 mol) trimetil-klórszilánt adagoltunk az elegyhez CO_2 további bevezetése mellett. A reakció során a tűs kristályokból álló csapadék laza, pelyhes anyaggá alakult át. Ezt az $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ csapadékot zárt szűrőn leszűrtük, a szűrletről a diklórmetánt ledesztilláltuk. A desztillációs maradékhoz 100 cm^3 n-pentánt adva további $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ csapadék vált ki, melyet újabb szűréssel távolítottunk el. A pentán ledesztillálása után a maradékot vákuumdesztilláltuk, és ennek során $26,5 \text{ g}$ 99-101 °C/3 mbar forráspontú N-metil-N-benzil-karbamidsav-trimetilszililésztert nyertünk.

Hasonló módon állítottuk elő az 1. táblázatban szereplő vegyületeket is, melyek termelési adatait, fizikai, ill. spektroszkópiai jellemzőit szintén itt foglaltuk össze.

1. táblázat

Nagy térigényű csoportokat tartalmazó $\text{R}^1\text{R}^2\text{NC(O)OSi(CH}_3)_3$ vegyületek

R^1	R^2	Termelés (%)	Fp. °C/2 mbar	Op. °C	GC index	IR (cm^{-1}) $\nu(\text{C=O})$	M^+	MS I% (M-15) ⁺ (I%)	NMR δ (ppm)
Me	Bz	95	96–98	—	1493	1676	237	12,5 28	0,33
i-Pr	Bz	92	106–108	—	1564	1670	265	9,4 31,5	0,32
t-Bu	Bz	86	108–110	—	1591	1674	279	11,6 23,5	0,33

1.2. N,N-dimetil-karbamidsav-trifenilszililészter előállítás

250 cm³-es kétnyakú gömblobbikba bemértünk 20,18 g (0,125 mol) N,N-dimetil-karbamidsav-trimetilszililésztert, 30,00 g (0,125 mol) trifenil-klór-szilánt és 100 cm³ klórbenzolt, melyet előzőleg P₂O₅-ről, majd CaH₂-ről le-desztilláltunk. A gömblobbikot gázbevezető csővel és Vigreux-feltétellel láttuk el, amelyet egy desztilláló berendezéshez csatlakoztattunk. A nedvesség kizárására CaCl₂-os cső szolgált. Az elegyet száraz CO₂ bevezetése mellett forraltuk, miközben a reakcióban képződött trimetil-klórszilán a desztilláló berendezésen keresztül távozott az elegyből. 50 óra múlva az oldószert légköri desztillációval, az el nem reagált kiindulási anyagokat pedig vákuum-desztillációval távolítottuk el. A szilárd desztillációs maradékot 80% hexán és 20% diklórmetán elegyből kristályosítottuk át. A termék 14,84 g (0,043 mol) fehér kristályos anyag, ami a szerkezetmeghatározás alapján N,N-dimetil-karbamidsav-trifenilszililészternek bizonyult.

A 2. táblázatban szereplő vegyületeket hasonló módon állítottuk elő. A táblázat tartalmazza a reakciókörülményeket, ill. a termékek fizikai és spektroszkópiai jellemzőit. Megállapítható, hogy a reakcióidőt és a termelést alapvetően befolyásolja a szilíciumon levő szubsztituens térigénye.

2. táblázat

A szilíciumon nagy térigényű csoportot tartalmazó (CH₃)₂NC(O)OSiR₂¹R² vegyületek

R ¹	R ²	Termelés (%)	Reakció-idő (óra)	Fp. °C/mbar	GC index OV-1 3% 150 °C	IR (cm ⁻¹) ν (C=O)	MS (M-15) ⁺	I%	NMR δ (ppm) -SiR ¹ (C-H) ²
tBu	H	93	80	120/3	1334	1690	216	66	1,01–1,06
Me	thex*	35	100	124/3	1391	1683	216	22	0,29
Ph	Ph	43	50	—	2115	1680	—	—	7,2–7,8



Reakciók

2.1. Reakció klórhangyasav-észterekkel

A klórhangyasav-észtert a reakciót megelőzően PCl₅-ről le-desztilláltuk, az acetonitril vízmentesítése pedig diklór-metánnal való azeotrópos desztillációval történt. Keverővel, golyóshűtővel és gázkivezetővel ellátott két-

3. táblázat

A szililkarbamidátok és a klórhangyasav-észterek reakciója során keletkezett vegyületek
 $R^1R^2NC(O)OR^*$

R^1	R^2	R^*	Termelés (%)	Fp. °C/mbar	GC index OV-1 3% 130 °C	IR (cm ⁻¹) ▼ (C=O)	M ⁺ m/e	MS I%	(M-15) ⁺ I%	NMR (ppm)
										2,90s
CH ₃	CH ₃	CH ₃	60	98—100/1033	796	1702	103	60	62	3,66s
CH ₃	CH ₃	Ph	88	89—90/3	1352	1716	165	62	—	2,85s
										6,9—7,4m
H	p-MePh	CH ₃			1412		165	100		
H	p-MePh	Ph			1976		227	82		

nyakú lombikba bemértünk 16,5 cm³ (0,103 mol) N,N-dimetil-karbamidsav-trimetilszililésztert, 7,93 cm³ (0,103 mol) klórhangyasav-metilésztert és 100 cm³ abszolútizált acetonitrilt. A gázkivezetést cc. kénsavas buborékoltatóval zártuk le. A reakciót CO₂ gázfejlődés kíséri. 25 órányi 60 °C-on való kevertetés után ledesztilláltuk a képződött trimetil-klórszilánt, ill. oldószert. A termék 6,34 cm³ (0,062 mol) N,N-dimetil-karbamidsav-metilészter, melyet légköri desztillációval tisztítottunk. Forráspontja 98–100 °C.

A hasonló módon végrehajtott reakciók eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze. Megjegyezzük, hogy nem tapasztalható átalakulás a pirrol-N-karbonsav-trimetilszililészter, a N,N-diizopropil-karbamidsav-trimetilszililészter, valamint a N,N-dimetil-karbamidsav-dimetil-thexil-szililészter esetében.

2.2. Reakció laktonokkal

Egy cc. kénsavas buborékoltatóhoz csatlakozó gázelvezetőcsővel ellátott hűtővel és keverővel felszerelt kétnyakú lombikban összemértünk 6,00 g (0,037 mol) N,N-dimetil-karbamidsav-trimetilszililésztert és 3,40 g (0,039 mol) CaH₂-ről frissen desztillált β -butirolaktont. A reakcióelegyet négy órán át 60 °C-on tartottuk. A termék 6,69 g (0,035 mol) 3-trimetilsziloxibutánsav-dimetilamid, melynek tisztítása vákuumdesztillációval történt. Forráspontja 66–68 °C/3 mbar.

4. táblázat

A szilikarbamidátok és a β -, ill. γ -butirolakton reakciója során keletkezett vegyületek

R ¹	R ²	R*	Termelés (%)	Fp. °C/3 mbar	GC index OV-1 3%	IR (cm ⁻¹) ν (C=O)	M ⁺ m/e	MS I%
* CH ₃	CH ₃	CH ₃	88	80—82	1354 .	1657	203	48
** CH ₃	CH ₃	CH ₃	95	70—72	1241 .	1650	203	54
** CH ₃	CH ₃	Ph	41	—	2810 ..	1650	—	—

* γ -butirolaktonnal keletkezett vegyület

** β -butirolaktonnal keletkezett vegyület

. 130 °C-on mért adat

.. 200 °C-on mért adat

Hasonló értelmű átalakulás ment végbe a γ -butirolakton és az N,N-dimetil-karbamidsav-trimetilszililészter, ill. a β -butirolakton és az N,N-dimetil-karbamidsav-trifenilszililészter esetében, míg az N-metoxi-N-trimetilszilil-karbamidsav-trimetilszililészter, az N,N-dimetil-karbamidsav-dimetil-thexil-szililészter, ill. a pirrol-N-karbonsav-trimetilszililészter nem lépett reakcióba a β -butirolaktonnal.

Az ezen reakcióval előállított vegyületek termelési adatait, fizikai és spektroszkópai jellemzőit a 4. táblázatban foglaltuk össze.

Megvizsgáltuk azt is, hogy a nitrogénhez kapcsolódó szubsztituensek térgénye hogyan befolyásolja a reakciókészséget. Az N-metil-N-benzil-karbamidsav-trimetilszililésztert, az N-izopropil-N-benzil-karbamidsav-trimetilszililésztert és az N-terc-butil-N-benzil-karbamidsav-trimetilszililésztert azonos körülmények között reagáltattuk β -butirolaktonnal. Azt tapasztaltuk, hogy az N-metil-N-benzil-származék esetében a reakció teljesen végbement, az N-izopropil-N-benzilnél 2% alakult át, az N-terc-butil-N-benzil vegyületnél nem képződött termék.

N-aril származékok butirolaktonnal szintén reagálnak. Megnéztük azt is, hogy ezen vegyületek reakciókészségét mennyire befolyásolja a meta-, ill. para-helyzetű szubsztitúció. Azonos mennyiségű meta-, ill. para-helyzetben szubsztituált vegyületet a sztöchiometrikusnál kevesebb β -butirolaktonnal vegyítve a termékekre nézve a m/p arány egynél kisebbnek adódott:

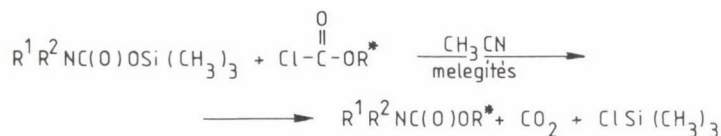
szubsztituens	m/p
Cl	0,30
CH ₃	0,50

Készülékek

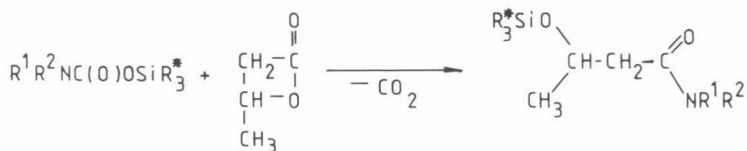
A tömegspektrumokat AEI MS 902 típusú spektrométerrel vettük fel, 70 eV-os elektronütköztetéssel. Az infravörös spektrumokat SPECORD 75 típusú készülékkel regisztráltuk, az oldószer spektroszkópai tisztaságú CCl_4 volt. Az ^1H -NMR spektrumokat 250 WM Bruker típusú készülékkel vettük fel 250 MHz-en, CDCl_3 -ban, tetrametil-szilánt alkalmazva belső standardként. A gázkromatográfiás retenciós indexek meghatározása CHROM 5 készülékkel, kémiaailag kötött metilpolisziloxán megosztó fázisú SPB-I kapilláris oszlopon történt.

Következtetések

A karbamidsav-szililészterek reakciói a vizsgált nukleofil reaktánsokkal szén-dioxid kilépésével járnak. Klórhangyasav-észterek esetében az átalakulás klórszilán képződése közben történik és keletkezik a megfelelő N,N-dialkilkarbamidsav-alkilészter:



Butirolaktonokkal a karbamidsav-szililészterek sziloxi-butánsavamidokat szolgáltatnak:



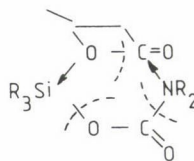
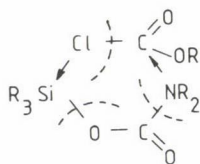
A szililaminok ezzel ellentétben propiolaktonnal aminopropionsav-szililészterre egyesülnek /3/:



A reakciókkal kapcsolatban általános tapasztalatként adódott, hogy nem megy végbe az átalakulás, ha:

- a szilíciumon nagy térigényű csoport van,
- a nitrogénen nagy térigényű csoport van,
- a nitrogén nem kötő elektronpárja aromás gyűrű része,

vagyis mind a nitrogén, mind a szilícium térgátoltsága akadályozza a reakciót. Ezen tapasztalatok alapján mindkét esetben egy olyan hattagú gyűrűs átmeneti állapot feltételezhető, melyben egyidejű nukleofil támadás éri a szilíciumot és a karbonil szenet:



A meta-, ill. para-szubsztituált N-aril származékok β -butirolaktonnal való reakciójánál tapasztalt termékarányok összhangban vannak ezen vegyületek 2-propanolos szolvólíziskinetikai vizsgálatának eredményével /4/. A szolvólízisnél a szilíciumot éri nukleofil támadás, mégis a para-helyzetben elektronszívó klór szubsztituenst tartalmazó vegyület a para-helyzetben metil-szubsztituenst tartalmazó vegyülethez hasonlóan lassabban reagált, mint a meta-származékok. Ez a tapasztalat a klór, ill. a metil +K konjugációs effektusával magyarázható. A fenti reakcióban az aromás gyűrű para-helyzetű szubsztituenseinek +K hatása az amid-nitrogén elektronsűrűségét növeli, és így elősegíti az átmeneti komplex kialakulását.

Összefoglalás

Új karbamidsav-szililésztereket állítottunk elő, és vizsgáltuk ezen vegyületek reakciótermékeit különböző nukleofil reaktánsokkal. Az eredmények alapján valószínűsítettük ezen reakciók mechanizmusát.

Summary

New silylated carbamates were prepared and the products of their reaction with nucleophile reagents were studied. A possible mechanism is suggested for the reaction.

Irodalom

1. Knausz, D., Meszticzky, A., Szakács, L., Csákvári, B., Újszászi, K.: Journal of Organometallic Chemistry, 256 (1983) 11–21.
2. Sheludjakov, V. D., Kirilin, A. D., Mironov, V. F.: Zsurnal obsej himii, 47 (1977) 2. 1515–1519.
3. Kenji Itoh, Shizuyoshi Sakai, Yoshio Ishii: Tetrahedron Letters, No. 41, pp. 4941–4945, 1966.
4. Böcskei, Zs., Knausz, D., Gál, M., Szakács, L., Csákvári, B.: J. Organomet. Chem., 342 (1988) 159–165.

SZILILKARBAMIDÁTOK MINT SZÁRMAZÉKKÉPZŐ REAGENSEK*

KNAUSZ DEZSŐ, KOLOS ZSUZSANNA, MESZTICZKY ARANKA, CSÁKVÁRI BÉLA

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék,
1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 2.)

Érkezett: 1992. április 27-én

Az ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékén régóta foglalkozunk szililkarbamidátok előállításával és reakcióik vizsgálatával. Ezek során ki-tűnt, hogy a szililkarbamidátok protikus hidrogént tartalmazó vegyületek szililezésére előnyösen alkalmazhatók.

Az előállított vegyületek közül bemutatjuk azokat, melyek származékképző reagensként különösen jól használhatók.

Az 1. táblázatban foglaltuk össze a származékképzésre leginkább alkalmas szililkarbamidátok főbb jellemzőit. A továbbiakban ezen vegyületek előállít-ását és különböző alkalmazásait mutatjuk be.

1. táblázat

Szililkarbamidát $R_1R_2NC(O)OSi(CH_3)_3$ származékképző reagens

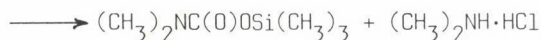
Reagens R_1	R_2	Fp °C/mbar	GC-index (OV-1) állófázis	A szubsztrát reaktív csoportja	Származék
CH ₃	CH ₃	28/2,5	944 ± 2	alkoholos, fenolos OH; karboxil; aromás NH	trimetilszilil
CH ₃ O	Si(CH ₃) ₃	55/2,5	1144 ± 3	alkoholos, fenolos OH; karboxil; keto-, aldehid- csoport	trimetilszilil és/vagy metoxim
C ₆ H ₅ CH ₂ O	H	120/2,5	1663 ± 5	alkoholos, fenolos OH; karboxil; keto-, aldehid- csoport	trimetilszilil és/vagy benzil- oxim

*A Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság 1991. október 17-i ülésén tartott előadás.

A reagensek előállítása

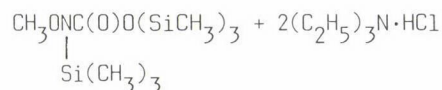
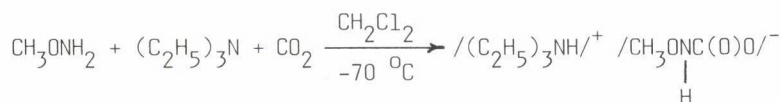
I. N,N-dimetil-karbamidsav-trimetilszililészter (DMCTMS)

Előállítása az alábbi reakciólépések szerint, egy korábbi közleményünkben leírtaknak megfelelően [1] történt:

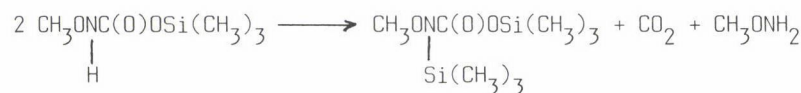


II. N-metoxi,N-trimetilszilil-karbamidsav-trimetilszililészter (BSMOC)

Az előállítást a következő reakciósor szerint végeztük:



E folyamat során 1 : 2 arányban képződik N-metoxi-karbamidsav-trimetilszililészter (I), valamint N-metoxi-N-trimetilszilil-karbamidsav-trimetilszililészter (II). Egységes termék nyerése céljából a reakcióelegy vákuumban való refluxoltatására van szükség, melynek során autoszilileződés történik, az alábbi reakcióegyenletnek megfelelően:



I.

II.

N-metoxi-N-trimetilszilil-karbamidsav-trimetilszililészter (BSMOC) előállítás

Keverővel, gázbevezető és -kivezető csővel felszerelt 3 nyakú 500 ml-es lombikba bemértünk: 12,0 g (0,25 mol) metoxi-amint (melyet KOH-dal való szárítás után CaH_2 -ről desztilláltunk), 150 ml víz- és sósavmentes diklór-metánt és 50,5 g (0,50 mol) vízmentes trietil-amint. A gázkivezető csőhöz foszfor-pentoxiddal töltött U-csövet, azt követően cc. kénsavas buborékolót csatlakoztattunk a nedvesség kizárására. A lombik tartalmát acetonos szárazjéggel hűtöttük, s kevertetés közben belevezettünk cc. kénsavval és foszfor-pentoxiddal szárított szén-dioxid gázt. A szén-dioxid gáz elnyelődésének befejeződésével a gázbevezető csövet csepegtető tölcserre cseréltük, s 54,2 g (0,50 mol) trimetil-klórszilánt adagoltunk a reakcióelegyhez 1/2 óra alatt, majd további 1 órás kevertetés után a lombik tartalmát hagytuk szobahőmérsékletre felmelegedni.

A reakcióelegyből ezután szén-dioxid atmoszférában kiszűrtük a kivált trietilamin-hidrokloridot, majd a szűrletből a diklór-metánt kidesztilláltuk. Ezután 100 ml n-pentánt adtunk az elegyhez, melynek hatására a még visszamaradt trietilamin-hidroklorid kivált, amit újabb, szén-dioxid atmoszférában történő szűréssel eltávolítottunk, majd a szűrletből a n-pentánt kidesztilláltuk. Mind a diklór-metán, mind a n-pentán desztillálása a levegő nedvességének kizárása mellett történt.

A nyers terméket a reakcióelegy forráspontján (2,5 mbar vákuumban) 2 órán keresztül refluxoltatva N-metoxi-N-trimetilszilil-karbamidsav-trimetilszililészterre alakítottuk, majd vákuumdesztillációval tisztítottuk.

Termelés: 60%	IR: ν C=O 1717 cm^{-1}	
^1H NMR: δ -OSi(CH ₃) ₃	0,32 ppm	
δ -NSi(CH ₃) ₃	0,29 ppm	
MS:	M ⁺	(M-15) ⁺
m/e	I%	I%
235	31	28

III. N-benziloxi-karbamidsav-trimetilszililészter

Előállítását a II. pontban a BSMOC esetében leírtakhoz hasonlóan végeztük, azzal a különbséggel, hogy az N-benziloxi-karbamidsav-trietilammóniumsó trimetil-klórszilánnal történő szililezése során a reakcióelegy egyértelműen

csak N-benziloxi-karbamidsav-trimetilszililésztert tartalmazott. Így ezen vegyület szűrés és desztilláció után tisztán kinyerhető volt.

Termelés: 70% IR: ν C=O 1702 cm^{-1}
 ^1H NMR: δ -OSi(CH₃)₃ 0,34 ppm

A reagens alkalmazásai

I. N,N-dimetil-karbamidsav-trimetilszililészter (DMCTMS)

A szililezési reakciót az alábbi reakcióegyenlet fejezi ki:



Y = RO (R = alkil v. aril)

Y = RCOO (R = alkil v. aril)

A reakcióegyenlet alapján látható, hogy melléktermékként "dimetil-karbamid-sav" keletkezik, mely nem stabilis vegyület, szétesik dimetil-aminra és széndioxidra; a dimetil-karbamidát jól távozó csoport. Ennek megfelelően a reakció nem egyensúlyi.

A fentiekkel összefüggésben a reagens előnyös tulajdonságai a következők:

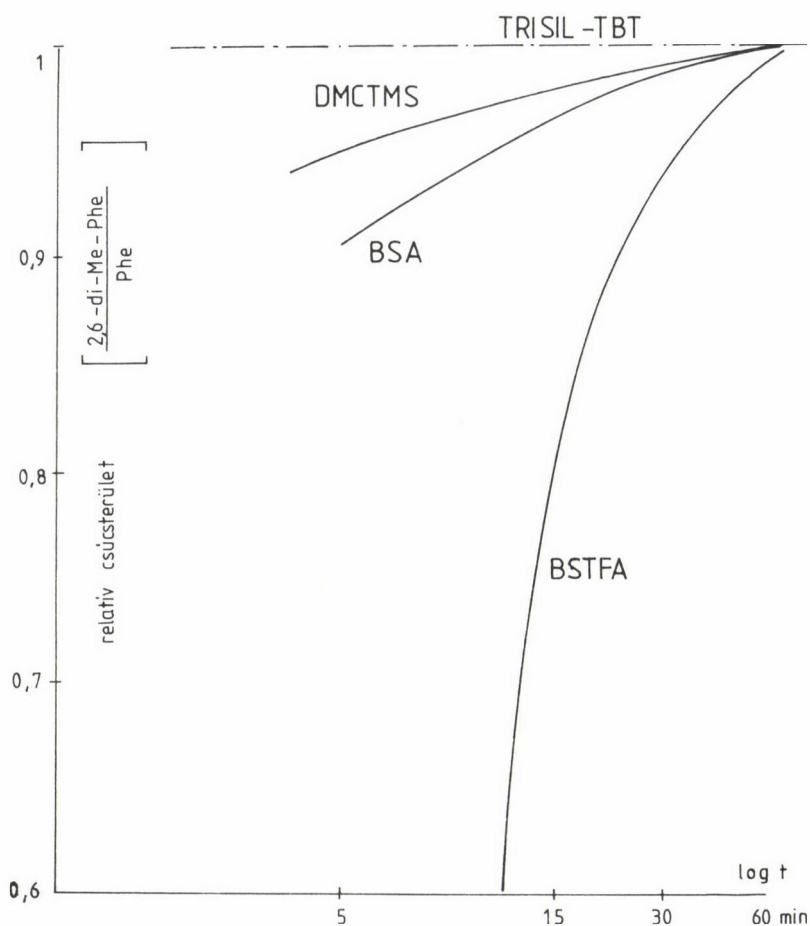
— Kis feleslegben alkalmazható, szemben a használatban lévő szililezőszerek többségével.

— Reakciója során illékony melléktermékeket szolgáltat, melyek gázkromatográfiás körülmények között a holtidő környékén eluálódnak, így a kromatogramot nem terhelik. A reagens alacsony forráspontja, kis retenciós ideje következtében feleslege is a kromatogram elején eluálódik.

— Nem térgátolt helyzetű csoportokkal enyhe körülmények között (szobahőmérsékleten), gyorsan reagál.

— A szililezési reakció autokatalitikus; a keletkező dimetil-amin katalizálja, így felgyorsítja a szililezés folyamatát /2/.

Összehasonlítva a reagens szililező képességét más ismert, kereskedelmi forgalomban lévő szililezőszerekkel, azt tapasztaltuk, hogy csupán a TRISIL-TBT, mint az ismert legerősebb szililező elegy, múlja felül hatékonyságban. Ezt mutatjuk be az 1. ábrán, ahol a fenol és a 2,6-dimetil-fenol kompetitív szililezésének eredményeit tüntettük fel az idő függvényében, a következő szililezőszerek esetében:



1. ábra

TRISIL-TBT (N-trimetilszilil-imidazol, N,O-bisz-trimetilszilil-acetamid, trimetil-klórszilán 3 : 3 : 2 térfogat-arányú elegye),

DMCTMS (N,N-dimetil-karbamidsav-trimetilszililészter),

BSA (N,O-bisz-trimetilszilil-acetamid),

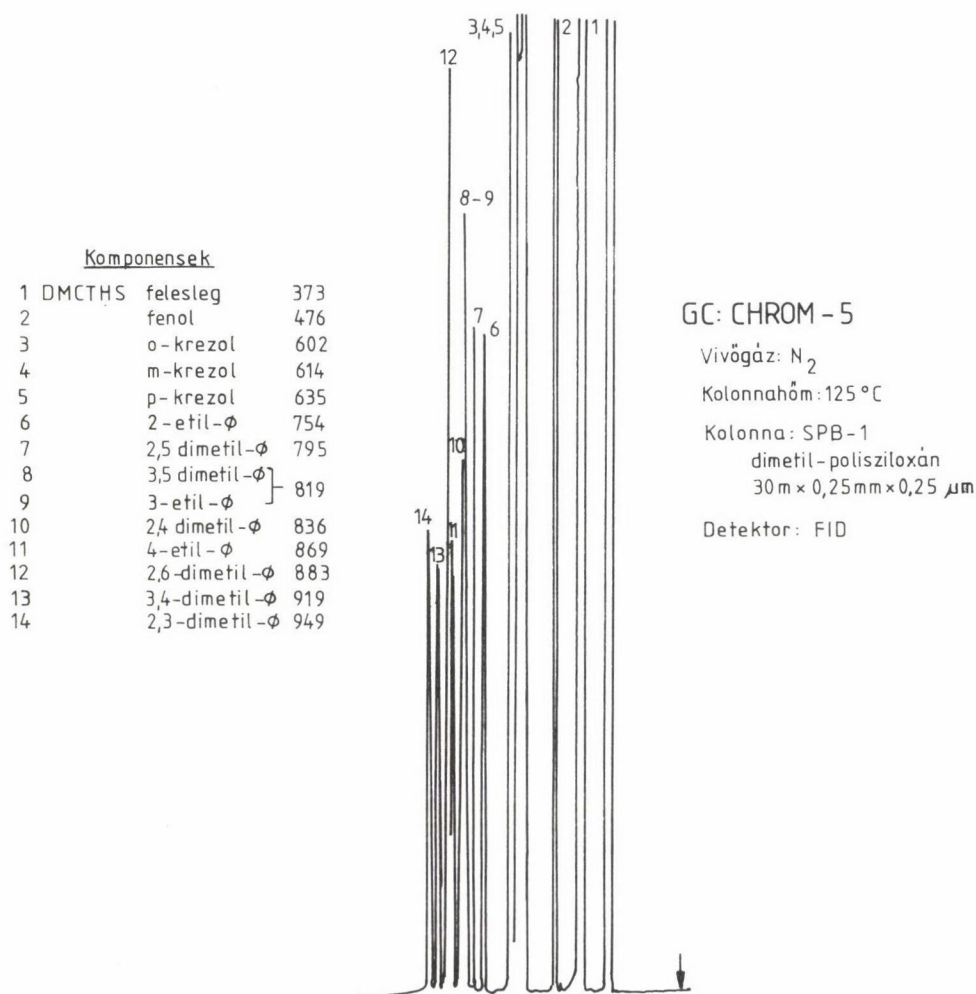
BSTFA (N,O-bisz-trimetilszilil-trifluor-acetamid).

A DMCTMS-sel történő trimetilszililezést a következőképpen hajtottuk végre: teflonbélésű kupakkal ellátott 5 ml-es Pierce-reakcióedénybe bemértük a vizsgálandó anyagot, aprotikus oldószerben feloldottuk, majd 5-60-szoros reagens-mólfelesleget használva, szobahőmérsékleten, illetve esetenként max. 120 °C-ra való melegítéssel végeztük a reakciót. Időnkénti mintavétellel ellenőriztük az átalakulás mértékét.

Ipari krezolelegy komponenseinek meghatározása

Az ipari krezolelegy 13 fenolkomponenst tartalmazott; ezek egyedi szétválasztása poláris megosztó fázist tartalmazó oszlopon sem volt megfelelően elvégezhető. A feladat megoldását végül is az jelentette, hogy az elegy komponenseit szilileztük, és apoláris megosztót tartalmazó kapilláris oszlopon végeztük az elválasztást.

A 2. ábra mutatja be a szililezett krezolelegy gázkromatogramját, melynek alapján megállapítható, hogy a 3,5-dimetil-fenol és 3-etil-fenol kivételé-



2. ábra

vel a többi komponens elválasztása kielégítő, így egyedi meghatározásuk elvégezhető.

Az elegy szililezését 10-szeres reagensfelesleget alkalmazva, 50 °C-on 5 percig történő melegítéssel végeztük. Ez idő alatt az összes komponens szililezése teljes mértékben lejátszódott.

Ribonukleozidok gázkromatográfiás vizsgálata

Ribonukleozidok gázkromatográfiás vizsgálatát csak szililezett formában lehet elvégezni.

Nukleozidok szililezésére Gehrke és munkatársai /3/ a BSTFA-t (N,O-bisz-trimetilszilil-trifluor-acetamid) találták a legalkalmasabbnak. Összehasonlító vizsgálatokat végeztünk ezen reagens, valamint a DMCTMS alkalmazhatóságát illetően /4/. Eredményeinket a 2. táblázat mutatja be. Ebből meg-

2. táblázat

DMCTMS és BSTFA reagensok szililező képességének összehasonlítása

Nukleozid	DMCTMS rel. átal. fok	Standard deviáció	BSTFA rel. átal. fok	Standard deviáció
α -Pseudouridin	1,12	0,011	1,20	0,025
β -Pseudouridin	1,02	0,019	1,10	0,033
Inozin	0,42	0,014	0,37	0,015
6-Metiladenozin	0,77	0,016	0,80	0,016
N,N-Dimetilguanozin	0,43	0,015	0,35	0,017
1-Metilinozin	0,74	0,009	0,56	0,030

állapítható, hogy a n-oktakoán belső standardre) vonatkoztatott relatív átalakulási fok a két reagens esetében lényegileg megegyezik. Ugyanakkor a DMCTMS alkalmazása esetén a mérések standard deviációja kisebb. A DMCTMS-sel a szililezés lényegesen enyhébb reakciókörülményeket igényel: alacsonyabb reakcióhőmérsékleten, kisebb reagensfelesleggel, oldószer használata nélkül valósítható meg (3. táblázat).

3. táblázat

DMCTMS és BSTFA reagenssel történő szililezés reakciókörülményei

Szililezőszer	Oldószer	Hőmérséklet (°C)	Reakcióidő (min)	Reagensfelesleg (x mol)
DMCTMS	—	60	30	6
BSTFA	acetonitril	150	15	225

A kísérletek megmutatták, ribonukleozidok szililezésére a DMCTMS előnyösebben használható, s erőteljesebb szililező képességgel rendelkezik, mint a BSTFA.

Alkaloid-bázisok meghatározása sóikból

Gyógyszerkészítményekben az efedrin, szkopolamin, atropin sóik formájában kerülnek kiszerezésre. Mennyiségi meghatározásuk gázkromatográfiásan szililezés útján valósítható meg.

Vizsgáltuk a 4. táblázatban szereplő alkaloidok szililezését sóik formájában, a megfelelő alkaloid-bázis előzetes felszabadítása nélkül /5/.

4. táblázat

Alkaloid sók szililezése

Alkaloid szubsztrát	Savas komponens	Rel. átal. fok koffeinre vonatkoztatva	DMCTMS/szubsztrát mólarány	Származék
Atropin	H ₂ SO ₄	1,75	120	O-TMS
Szkopolamin	HCl	1,98	150	O-TMS
Efedrin	HCl	2,05	150	a) O-TMS b) O,N-(TMS) ₂

A táblázat adatai azt mutatják, hogy viszonylag nagy DMCTMS felesleg alkalmazása esetén érhető el nagyfokú átalakulás az alkaloidsók szililezésénél.

Vizes oldatban szililezett szilikátok gázkromatográfiás vizsgálata

Ismeretes, hogy a kovasavak csak nagyon híg vizes oldatban stabilis vegyületek, könnyen átalakulnak polikovasavakká, illetve szilikagéllé. A kovasavakat trimetilszililezett származékká alakítva, kondenzációs reakciójuk meggátolható; továbbá a perszililezett kovasavak illékonyak, így gázkromatografálhatók.

Vizes oldatok kovasav-tartalmát vizsgáltuk /6/ az oldat és a megfelelő feleslegben alkalmazott DMCTMS reakciójával. Ennek során a reagens a kovasavak szililezésével párhuzamosan a vízzel is reakcióba lép, az alábbi egyenletnek megfelelően:



5. táblázat

Vizes ortokovasav-oldatok ortokovasav-tartalma
a bemérést követő különböző időpontokban

(C ₂ H ₅ O) ₄ Si bemérési koncentráció (mmol/dm ³)	Si(OH) ₄ koncentráció (mmol/dm ³)		
	0,5 h	2 h	24 h
4,82	4,71	4,86	4,71

A reagensfelesleg, ill. a reakcióban keletkező hexametil-disziloxán a szililezett kovasavnak oldószerül is szolgál.

A vizes ortokovasav-oldatokat ismert mennyiségű tetraetoxi-szilán hidrolízisével nyertük. 5 µl ortokovasav-oldatot 150 µl reagenshez adva hajtottuk végre a szililezést, szobahőmérsékleten. A reakció kb. 30 s alatt végbement. Az 5. táblázat adataiból látható, hogy a különböző időpontokban vett minták ortokovasav-tartalma megegyezik a bemérési értékkel. A szililezési reakció nem váltja ki az ortokovasav kondenzációját, így a módszer alkalmas vizes oldatok ortokovasav-tartalmának meghatározására.

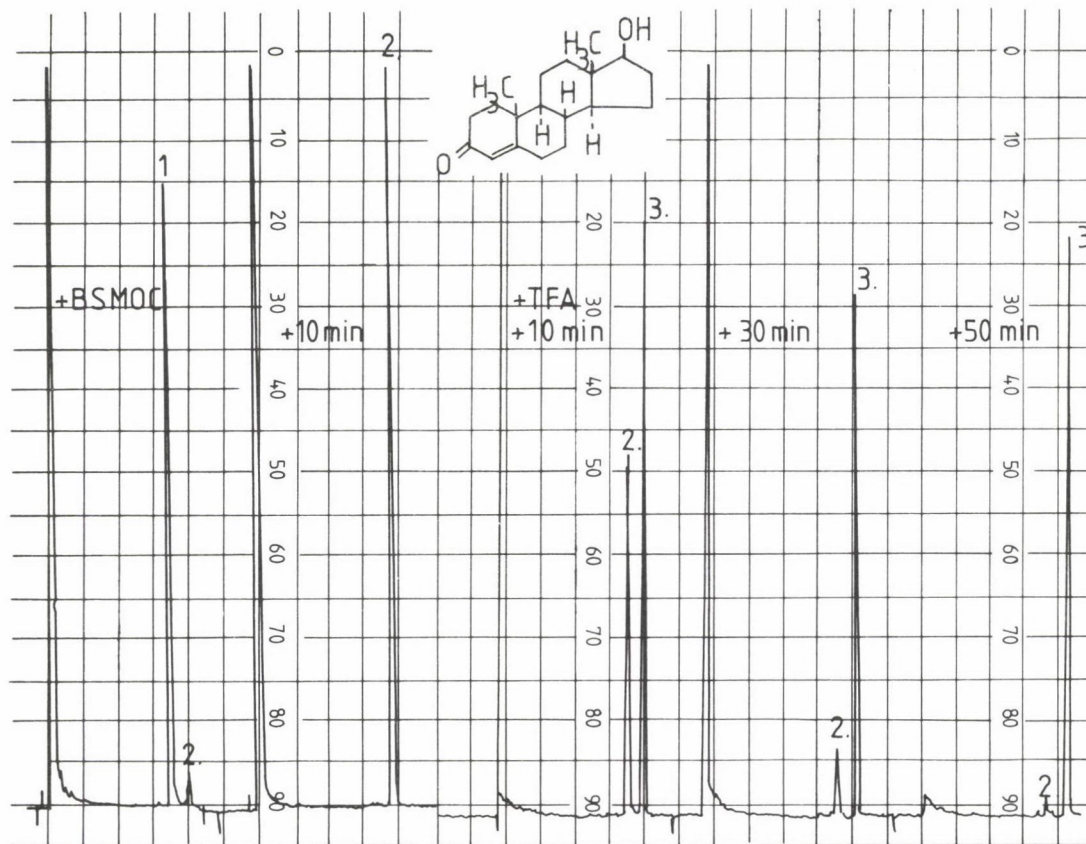
Ez a vizsgálat rámutat arra is, hogy a DMCTMS reagens megfelelő feleslegben való alkalmazásával szililezésnél a víz jelenléte is megengedhető.

A fentiekben ismertetett N,N-dimetil-karbamidsav-trimetilszililészter keto-, ill. aldehid-csoportokat tartalmazó vegyületek esetében nem alkalmazható, mivel a szililezési reakció során enamín-képződés is lejátszódik, melynek eredményeként melléktermékek képződnek, így nem lesz egyértelmű a származékképzés.

Oxo-csoportokat is tartalmazó vegyületek esetében a származékképzést 2 lépésben végzik. Első lépésben az oxo-csoportot oximmá alakítják, majd ezt követően történik a szililezés /7/. Ebből kiindulva állítottunk elő olyan szililezett karbamidsav-származékokat, melyekkel a szililezés és az oximképzés szimultán reakcióban valósítható meg.

II. N-metoxi-N-trimetilszilil-karbamidsav-trimetilszililészter (BSMOC)

A 3. ábra a tesztoszteron és a BSMOC szobahőmérsékleten végrehajtott reakciójának példáján mutatja be a kettős származékképzés folyamatát. Megfigyelhető, hogy a tesztoszteron OH-csoportjainak szilileződése gyors reakcióban végbemegy, az oxo-csoport metoximmá alakítása hosszabb idő alatt, savkatalízissal valósítható meg.



- 1 Testoszteron
- 2 Szililezett testoszteron
- 3 Szililezett + metoximált testoszteron

3. ábra

A BSMOC-cal történő szililezés és/vagy metoximképzés kivitelezése

5 ml-es Pierce-reakcióedénybe bemértünk 10 mg vizsgálandó anyagot, valamint 500 μ l vízmentes piridint. Katalizátorként hozzáadtunk szükséges mennyiségű trifluor-ecetsavat, majd 10-60-szoros mólfeleslegnek megfelelő mennyiségű reagenst. A reagens-katalizátor mólarány 2-től 10-ig terjedt. A reakciót kívánt ideig, szükség szerint 20-100 °C közötti hőmérsékleten hajtottuk végre. Az átalakulás mértékét az elegyből vett minták gázkromatográfiás vizsgálatával követtük.

Szteroidok kettős származékképzése

Részletesen tanulmányoztuk különböző hidroxi-ketoszteroidok átalakulását BSMOC reagenssel. Eredményeinket a 6. táblázat tartalmazza /5/.

Megfigyelhető, hogy a térgátoltabb helyzetű csoportokat tartalmazó vegyületek származékképzéséhez nagyobb savkatalizátor-mennyiség (progeszteron-származékok), hosszabb reakcióidő (Δ^1 -17 α -metiltesztoszteron), ill. magasabb reakcióhőmérséklet (17 α -hidroxiprogesteron) szükséges.

Hasonló eredmények adódtak a sitosterol degradációs termékeinek vizsgálatánál is /8/.

6. táblázat

Hidroxi-ketoszteroidok származékképzése BSMOC reagenssel

Szubsztrát	Reaktív csoportok	Reagens—katalizátor mólarány	Reakcióidő 25 °C-on (min)	MS (M-15) ⁺	
				I%	m/e
5-Dehidroepiandroszteron	3 β -ol, 17-on	4,5	170	14	374
Androszteron	3 β -ol, 17-on	4,5	25	4	376
Ösztron	3-ol, 17-on	4,5	140	10	356
19-Nortesztoszteron	17 β -ol, 3-on	4,5	10	6	360
Tesztoszteron	17 β -ol, 3-on	4,5	20	7	374
Δ^1 -17 α -Metiltesztoszteron	17 α -ol, 3-on	4,5	170	—	386
Progeszteron	3,20-dion	4,5	15	10	357
11 α -Hidroxiprogesteron	11 α -ol, 3,20-dion	2,0	20	5	445
11 β -Hidroxiprogesteron	11 β -ol, 3,20-dion	2,0	60	25	445
21-Hidroxiprogesteron	21-ol, 3,20-dion	4,0	30	8	445
17 α -Hidroxiprogesteron	17 α -ol, 3,20-dion	4,0	90*	7	445
Ösztradiol	3,17 β -ol	4,0	pillanat-reakció	7	401

Oldószer: piridin; reagens—szubsztrát mólarány: 60; katalizátor: trifluor-ecetsav.

*: a reakció 90 °C-on történt.

Az epesavak szililezése /9/ BSMOC reagenssel savkatalízis nélkül való-
sítható meg, a dehidrokólsav oximálása savkatalízist igényel. Ugyancsak sav-
katalízissel oximálhatók a bisz-norkolánsav-származékok /10/.

III. N-benziloxi-karbamidsav-trimetilszililészter

Reagensként alkalmazva, különböző hidroxi-ketoszteroidok szililezett
benziloxim-származékait nyertük a BSMOC-hoz hasonló reakciókörülmények kö-
zött. A vizsgált vegyületeket és azok tömegspektrometriás jellemzőit a 7.
táblázat tartalmazza /11/, melyből megállapítható, hogy a reagens jól hasz-
nálható szililezett benziloxim-származékok képzésére.

7. táblázat

Hidroxi-ketoszteroidok származékképzése N-benziloxi-karbamidsav-
trimetilszililészterrel

Szubsztrát	Reaktív csoportok	MS (70 eV) m/e	(M-x) ⁺
1. Tesztoszteron	17 β -ol, 3-on	465	M
2. Tesztoszteron- propionát	3-on	449	M
3. Androszteron	3 β -ol, 17-on	467	M
4. 5-Dehidro- epiandroszteron	3 β -ol, 17-on	465	M
5. Üsztron	3-ol, 17-on	444	M
6. Methandienon	17 β -ol, 3-on	477	M
7. 16 α -Metil- pregnenolon	3 β -ol, 20-on	507	M
8. 16 β -Metil- pregnenolon	3 β -ol, 20-on	507 506	M M-1
9. Pregnenolon- acetát	20-on	463	M
10. 6-Metil- pregnelon	3 β -ol, 20-on	507	M
11. 6-Metil- 17 α -hidroxi pregnenolon	3 β , 17 α -diol, 20-on	523 505	M M-18

Összefoglalás

Előállítottuk az N,N-dimetil-karbamid-sav-trimetilszililésztert, az N-metoxi-N-trimetilszilil-karbamid-sav-trimetilszililésztert és az N-benziloxi-karbamid-sav-trimetilszililésztert, amelyek jól alkalmazhatók származékképző reagensként.

Az N,N-dimetil-karbamid-sav-trimetilszililészter hatékony reagens alkoholok, fenolok, karbonsavak szililezésére.

Az N-metoxi-N-trimetilszilil-karbamid-sav-trimetilszililészter és az N-benziloxi-karbamid-sav-trimetilszililészter hidroxil- és karboxil-, valamint keto-csoportokat tartalmazó vegyületek szimultán oximálására és szililezésére előnyösen alkalmazható.

A reagensok felhasználását különböző példákon mutattuk be.

Summary

The N,N-dimethyl carbamic acid trimethylsilylester, the N-methoxy, N-trimethylsilyl carbamic acid trimethylsilylester, and the N-benzoyloxy carbamic acid trimethylsilylester have been prepared. These compounds were found to be efficient derivatizing reagents.

The N,N-dimethyl carbamic acid trimethylsilylester is a suitable agent for direct trimethylsilylation of alcohols, phenols, carbonic acids.

The N-methoxy, N-trimethylsilyl carbamic acid trimethylsilylester and N-benzoyloxy carbamic acid trimethylsilylester were found to react simultaneously and quantitatively with hydroxy and carboxy or keto groups.

The use of these reagents is demonstrated on various examples.

Irodalom

1. Knausz, D., Meszticzky, A., Szakács, L., Csákvári, B., Újszászy, K.: J. Organomet. Chem., 256 (1983) 11–21.
2. Knausz, D., Meszticzky, A., Szakács, L., Csákvári, B.: J. Organomet. Chem., 268 (1984) 207.
3. Gehrke, C. W., Patel, A. B.: J. Chromatogr., 130 (1977) 103.
4. Csató, E., Keresztes, P., Szabó, L. D., Knausz, D.: J. Chromatogr., 348 (1985) 280–285.
5. Knausz, D., Meszticzky, A., Rohonczi, J., Kolos, Zs., Csákvári, B., Szederkényi, F., Újszászy, K.: J. Chromatogr., 365 (1986) 183–190.
6. Bouquet G., Knausz D., Galács J.: A XIV. Szilikátipari Konf. anyagából. Építőanyag, 3 (1986) 71–73.
7. Thenot, J. P. T., Horning, E. C.: Analyt. Letters, 5 (1972) 21.
8. Szederkényi, F., Ambrus, G., Horváth, Gy., Ilkőy, É., Knausz, D., Csákvári, B., Ábermann, M., Újszászy, K.: J. Chromatogr., 446 (1988) 253–257.
9. Knausz, D., Meszticzky, A., Rohonczi, J., Csákvári, B., Tóth, T., Újszászy, K., Ábermann, M., Advances in Steroid Analysis, 1987. Akadémiai Kiadó, Budapest (1988), 261–265.
10. Szederkényi, F., Ambrus, G., Horváth, Gy., Ilkőy, É., Knausz, D., Csákvári, B., Ábermann, M., Újszászy, K.: Advances in Steroid Analysis, 1987. Akadémiai Kiadó, Budapest (1988), 255–259.
11. Szederkényi, F., Knausz, D., Csákvári, B., Újszászy, K.: 7-th Danube Symposium on Chromatography and Analytiktreffen, Leipzig (1989), Abstract TH 131.

Összefoglaló értekezés

DNMR SPEKTRUMOK TOTAL LINESHAPE ANALÍZISE
IBM SZEMÉLYI SZÁMÍTÓGÉPPEL*

Rohonczy János

(ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék;
1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 2)

Érkezett: 1992. január 10-én

1. Bevezetés

Az NMR spektroszkópia napjaink egyik leghatékonyabb kémiai szerkezet-vizsgálati módszere, mellyel a molekulák konformációja és térszerkezete is felderíthető. A hőmérséklet függő NMR spektrumok sorozata felvilágosítást nyújt nemcsak a konformerek létéről, hanem a konformációs és egyéb magcsere folyamatok dinamikájáról is. E dinamikus NMR (DNMR) spektrumok a közismert spektroszkópiai paramétereken (kémiai eltolódás, skalár csatolási állandó, integrális jel intenzitás, természetes vonalszélességet megszabó T_2^* relaxációs idő) kívül hordozzák a kicserélődési folyamatok mechanizmusát és sebességi állandóit leíró paramétereket is. Míg az említett spektroszkópiai paraméterek egy-egy nagyfelbontású spektrumból megállapíthatók, addig a cserefolyamatokat leíró modellek és sebességi állandóik felderítéséhez a teljes spektrumsereg vizsgálata szükséges. E vizsgálati módszert az irodalom a *total lineshape* analízis azaz a *teljes görbeelemzés* néven ismeri.

A módszer lényegéhez tartozik egyrészt a gondos 1D spektrumfelvétel jól definiált és pontosan ismert hőmérsékleteken, széles hőmérséklet tartományban, hangsúlyozottan jó jel/zaj viszony biztosítása mellett, másrészt az 1D NMR spektrumok számítása elmélet úton. Ha a vizsgált spin-rendszer skalár csatolást nem tartalmaz, a Bloch-egyenlet megfelelő kiegészítéssel - mely figyelembe veszi a kémiai kicserélődést is - alkalmas a spektrumok leírására. Spin-spin csatolt rendszerek kicserélődési

* Az Országos Tudományos Kutatási Alap témapályázata keretében végzett munka.

folyamatainak leírására általánosságban csak az időtől függő Schrödinger-egyenlet megoldása ad megoldást. Ez utóbbi, - és általam is választott - igényesebb számítási mód is a spektroszkópiai és kinetikai paramétereket kívülről megadott, variábilis paraméterekként kezeli; azaz ezek számítására nem vállalkozik, hanem ismeretükben az NMR spektrumot a kvantummechanikai összefüggéseknek (kiválasztási szabályok, multiplicitások, populáltság, stb.) megfelelően számolja.

A számítások célja a kísérleti NMR spektrumokat a legkisebb hibával leíró paraméterek megkeresése úgy, hogy a kísérleti és számított spektrumok eltérése minimális legyen. Emellett a nagyfokú egyezés valószínűsíti az elméleti számításokhoz használt, a cserefolyamatokat leíró kinetikai modell valósághű voltát is.

Pályázati munkámban egy olyan általánosan használható számítógépes program létrehozására vállalkoztam, mely elvégzi a fent vázolt spektrum-elemzést, beleértve a spektroszkópiás és kinetikai modellalkotást, a modell paraméterezését, az NMR spektrumok számítását, a számított és kísérleti spektrumok összevetését és az összevetésen alapuló iteratív paraméter finomítást. E program a TEDDY (TEMperature Dependent Dynamic spectroscopy) nevet kapta.

Az egy-egy hőmérsékleten nyert sebességi állandókból a folyamatok termodinamikai paramétereit egy független program, a FITIT számolja. A FITIT az Eyring féle összefüggés alapján legkisebb négyzetes egyenes illesztést végez.

Mindkét program eredetileg IBM-AT kompatibilis gépre íródott Microsoft[®] Quick-BASIC nyelven, majd készült egy PASCAL verzió, mely IBM-AT és micro VAX-II computereken futott, végül elkészült a FORTRAN-77 forrásnyelvi verzió is. Ez utóbbi bizonyult a leghatékonyabbnak és egyben a leghordozhatóbbnak, így a program karbantartása jelenleg is e verzióban történik. E program változtatás nélkül futtatható minden személyi számítógépen, workstation gépen, mini és nagy számítógépen, melyekre létezik FORTRAN-77 compiler.

Ezen beszámoló keretében bemutatásra kerül két tipikus konformációs mozgási probléma megoldása, melyek demonstrálni hivatottak a TEDDY program használatát és hatékonyságát. Az első egy szilícium-organikus vegyület, melyben három különböző kötés körüli rotáció volt a vizsgálat tárgya, míg a másik példa a szubsztituált ciklohexán gyűrű-inverziójának leírását célozta ¹³C spektrumok mérése és számítása alapján.

2. A TEDDY program elvi működése

Az 1D NMR spektroszkópia kvantummechanikai leírását a 70-es évek végére, 80-as évek elejére kidolgozták^[1,2,3], a spektrumszámítások módszereit és formuláit leírták. Általánosan az *átlag spin sűrűségmátrix* formalizmus terjedt el a spinrendszerek állapotainak leírására, mely leírásmód ötvözi a mikro-rendszerek kvantumos- , és a makroszkopikus rendszer termodinamikai - Boltzmann statisztika szerinti - eloszlását:

$$\rho_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{\rho} | \Phi_j \rangle = \overline{\langle \Phi_i | \hat{P} | \Phi_j \rangle} = \overline{c_i c_j^*} = \frac{1}{N} \sum c_i c_j^* \quad /2.1/$$

E formalizmussal élve bármely mérhető fizikai mennyiség várható értékét a jelenséget leíró operátor mátrixából és a sűrűségmátrixból képzett mátrix-szorzatnak a *Trace*-e szolgáltatja. Mivel az NMR spektrumot a transzverzális mágnesezettség eredményezi, s ez arányos az $\hat{M}_+ = \sum_j \hat{I}_{+j}$ operátor várható értékének imaginárius részével, így az NMR spektrum az alábbi egyenlettel fejezhető ki:

$$Y(\nu) = C \cdot \text{Im} \langle \hat{M}_+ \rangle = C \cdot \text{Im} (\text{Trace } \hat{\rho} \cdot \hat{M}_+) \quad /2.2/$$

ahol

$$\text{Trace } \hat{\rho} \cdot \hat{M}_+ = \sum_{km} \langle \Phi_k | \hat{\rho} | \Phi_m \rangle \langle \Phi_m | \sum_j \hat{I}_{+j} | \Phi_k \rangle \quad /2.3/$$

A $Y(\nu)$ spektrum kiszámításához ismerni kell a spinrendszer állapotát, azaz az azt leíró sűrűségmátrixot ($\hat{\rho}$). Ez az időtől függő Schrödinger egyenlet megoldásával határozható meg, mely az alábbi formában a sűrűségmátrix leírást tartalmazza, és a *Liouville-von Neumann* egyenlet nevet kapta:

$$\frac{d\rho}{dt} = - \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] = - \frac{i}{\hbar} (\hat{\rho} \hat{H} - \hat{H} \hat{\rho}) \quad /2.4/$$

A rendszerben fellépő mágneses kölcsönhatásokat leíró Hamilton-operátor alakja frekvencia egységben kifejezve:

$$\hat{H} = - \sum_j \nu_j \hat{I}_{zj} + \sum_{j < k} J_{jk} \hat{I}_j \cdot \hat{I}_k + \sum_j \nu_r \hat{I}_{xj} \cos 2\pi \nu t \quad /2.5/$$

A Wangness-Bloch-Redfield (WBR)^[2,4] relaxációs elméleten alapuló, a relaxációs és kémiai kicserélődési folyamatokat is figyelembe vevő, fenomenologikus tagokkal kiegészített differenciál egyenletrendszer alakja teljesen általánosan:

$$\frac{d\hat{\rho}_{k1}}{dt} = -2\pi \cdot i [\hat{\rho}, \hat{H}]_{k1} + \frac{\hat{\rho}_{k1}^0 - \hat{\rho}_{k1}}{T} + \frac{\hat{\rho}_{k1}}{T^*} + \sum_r \frac{1}{\tau_r} (\hat{\rho}^{\text{after}} - \hat{\rho}^{\text{before}}) \quad /2.6/$$

Ezen differenciál-egyenlet egy differenciál-egyenletrendszernek csak a ρ_{k1} ismeretlenjét tartalmazza expliciten. A többi ismeretlen mátrixelem ezen kifejezésben csak impliciten szerepel. Az egyenletben i az imaginárius egységet, T_1 a spin-rács relaxációs időt, a T_2^* az effektív spin-spin relaxációs időt, τ egy kicserélődési folyamat időállandóját, ρ^{after} és ρ^{before} a kicserélődés utáni és előtti sűrűségmátrixokat jelölik. Az ismeretlen $\hat{\rho}_{k1}$ mátrix elemek egy σ oszlopvektorba összerendezhetők, s az egyenletrendszer együtthatóit szolgáltató kommutátor és az egyéb operátorok *lineáris szuperoperátorokká* transzformálhatók. Ezen átrendezés egyben áttérést jelent az eddig használt Hilbert-térből a Liouville-térbe^[2,4,5,6]. E térben a WBR alapegyenlet a

$$d\sigma/dt = -i(L_0 + L_1)\sigma + R(\sigma - \sigma_0) + X\sigma \quad /2.7/$$

alakot ölti. L_0 és L_1 szuperoperátorok az időtől független illetve az időtől függő *Hamiltonian*-eket tartalmazzák, míg R a relaxációs szuperoperátor, X pedig a kicserélődési szuperoperátor. A spinrendszerre kvázistacionárius vagy "slow passage" közelítést feltételezve az egyenletek bal oldala zérus, azaz:

$$d\sigma/dt = 0 \quad /2.8 /$$

és

$$\underline{0} = - (L + R + X) \underline{\sigma} + \underline{C} \quad /2.9/$$

\underline{C} vektor a gyenge H_1 tér és a spinrendszer kölcsönhatását írja le, míg az egyenletrendszer komplex együtthatói a kémiai eltolódás, csatolási állandó, relaxációs idő, kicserélődési sebességi állandó paramétereket tartalmazzák. Ezen együtthatókra az $A = L + R + X$ jelölést bevezetve az egyenletrendszer még tömörebb formát ölt:

$$A \underline{\sigma} = \underline{C} \quad /2.10/$$

A fenti /2.8/ közelítéssel élve elégséges a differenciál-egyenlet-rendszernek csak a stacionárius megoldását^[7] megkeresni, ami a megoldás szempontjából egyszerűbb /2.10/ lineáris egyenletrendszer megoldását jelenti.

Mivel L s így A is ν függő, ezért σ is függ a frekvenciától. Ezért elvileg a spektrum minden pontjának számításához fel kell állítani, s meg kell oldani a fenti egyenletrendszert. E rendkívül időigényes számítás jelentősen meggyorsítható, ha figyelembe vesszük, hogy A mátrix speciálisan függ ν -tól^[8]:

$$A = B - i \cdot 2\pi \cdot \nu \cdot I \quad /2.11/$$

ahol B már ν független, s I az egységmátrix. Spektrumonként elégséges egyszer kiszámítani a B mátrixot. B alkalmas W és W^{-1} mátrixokkal diagonális (D) alakra transzformálható:

$$D = W^{-1} \cdot B \cdot W \quad /2.12/$$

s így $\sigma(\nu)$ megoldását az alábbi egyenlet adja:

$$\sigma(\nu) = - W \cdot (D - i2\pi\nu I)^{-1} \cdot W^{-1} \cdot \underline{C} \quad /2.13/$$

Ez az egyenlet már egyszerű mátrix műveleteket tartalmaz az időigényes diagonalizálásokkal szemben. Ugyancsak bevezethető a Liouville térben az \hat{M}_+ operátornak megfeleltethető \underline{F} vektor, így közvetlenül a Liouville térben végezhető el a spektrum $Y(\nu)$ pontjának számolása is.

$$Y^{calc}(\nu) = - C \operatorname{Im}(\underline{F}^\dagger W(D - 2\pi i \nu I)^{-1} W^{-1} \underline{C}) \quad /2.14/$$

A számított $Y^{calc}(\nu)$ és kísérleti $Y^{obs}(\nu)$ NMR spektrum összevetése általában a függvények legkisebb négyzetes eltérését célozva történik, azaz a legjobb paraméter szet esetén a

$$(Y^{calc}(\nu) - Y^{obs}(\nu))^2 \quad /2.15/$$

kifejezés minimális értékű. Valamennyi módszer^[9] e hibafüggvény minimalizálásán alapul. A módszerek egy része a paraméter becsléshez felhasználja a fenti hibafüggvény értékét is (*gradiens* módszerek), míg más részük csak a jobb-rosszabb egyezés tényét regisztrálva közelítik az

optimális paramétereket (*trial and error* módszerek). A TEDDY program ez utóbbi módon keresi az optimális paraméter-értékeket.

3 A TEDDY programhoz kifejlesztett új módszerek

A TEDDY program kifejlesztése során alapvető szempont volt, hogy a program maximálisan flexibilis legyen, azaz a molekula-dinamikai problémák legszélesebb körét tudja leírni, ugyanakkor a rendelkezésre álló hardver forrásokat a lehető leghatékonyabban aknázza ki, azaz a lehető legkisebb memória igényvel, legnagyobb sebességgel és iterációs biztonsággal dolgozzon. E fejezetben azokat az új fejlesztési eredményeket foglalom össze, melyek beépítésre kerültek a TEDDY programba, s annak hatékonyságát nagyban fokozzák.

3.1. Bázisfüggvények.

A program a szokásos teljes szorzatbázist generálja az atomi magspin bázisfüggvényekből. Újdonság, hogy nemcsak a $1/2$ spinű részecskékre lehet elvégezni a spektrumszámítást, hanem az azonos kémiai eltolódású $1/2$ spinű részecskéket egyetlen, $1/2$ -nél nagyobb spinű részecskeként kezelve, e pszeudo-magok is bevonhatók a spinrendszerekbe. A program e pszeudo-magok atomi bázisfüggvényeit és molekuláris szorzatbázisát is előállítja. E pszeudo-mag kezelés az irodalomban mint *totál spinkvantumszám szerinti* faktorizáció^[10] ismert, de használata az általánosan ismert programokban mindeddig nem terjedt el.

A módszer lényege már két $1/2$ spint tartalmazó rendszeren (pl $-\text{CH}_2$ csoport) is illusztrálható. Független részecske leírással élve két atomi bázisfüggvényre van szükség. Mindkettő két lehetséges állapotot vehet fel (α és β állapotok). A két magból álló magcsoport lehetséges spin-állapota négy szorzatbázis-függvény terében írható le: ezek az $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ és $\beta\beta$ függvények. Pszeudo-részecskeként kezelve atomi bázis is elegendő, melynek bázisfüggvényei α , β és γ - az \hat{I}_z operátor $+1$, 0 és -1 sajátértékeinek megfelelően. Két mag esetén a bázisméretben, s a számítási időben a nyereség még nem számottevő, de bonyolultabb spinrendszerekben e faktorizációs módszerrel tekintélyes memóriaterület és számolási idő takarítható meg. E faktorizációs módszer nagy előnye a szimmetria faktorizációval szemben hogy nem kívánja meg a molekula egészének nagyfokú szimmetriáját, hanem elegendő néhány mag izokroniája is ahhoz,

hogy a bázisfüggvények száma csökkenthető legyen. Így különösen jól használható a példaként említett CH_2 csoportok leírásán kívül a metil-, normál- és izopropil-, terc-butil- stb. csoportok leírására. Így e sok protont tartalmazó és igen gyakori szubsztituensek nem növelik meg kezelhetetlenül nagyra a spinrendszerek bázisát s ezzel a memória-, és számolási idő igényt. Természetesen a szokásos $1/2$ spinű leírási módhoz képest e bázis kezelése kissé bonyolultabb. A rendszer *Hamilton*-operátorában szereplő *minden* operátort általánosságban kell megfogalmazni, így például:

$$\hat{I} = \sum_n \hat{I}_J \quad /3.1/$$

$$I_z = \sum_n I_{zJ} \quad /3.2/$$

$$\hat{I}^2 = \sum_n \hat{I}_J^2 + 2 \sum_{i < j} I_i \cdot I_j \quad /3.3/$$

A teljes I_z operátor sajátértékei: $m = \sum_n m_J$, ahol m lehetséges értékei:

$$\sum_n I_J, \left[\sum_n I_J \right] - 1, \left[\sum_n I_J \right] - 2, \dots, \left[-\sum_n I_J \right] + 2, \left[-\sum_n I_J \right] + 1, -\sum_n I_J \quad /3.4/$$

Összesen $2 \left[\sum_n I_J \right] + 1$ érték. Így például az \hat{I}_z operátornak sajátfüggvényei nemcsak az α és β , hanem tovább γ δ ϵ stb. függvények is lehetnek.

Az azonos m értékű függvények száma:

$$\frac{n!}{(n/2-m)!(n/2+m)!} \quad /3.5/$$

Az \hat{I}_- operátor működése is általánosabb - például $3/2$ spin esetén:

$$\hat{I}_- |\alpha\rangle = |\beta\rangle \quad \hat{I}_- |\beta\rangle = |\gamma\rangle \quad \hat{I}_- |\gamma\rangle = |\delta\rangle \quad \hat{I}_- |\delta\rangle = 0 \quad /3.6/$$

Az \hat{I}^2 operátor sajátértékei $I_T(I_T+1)$, ahol $I_T = \sum_n I_J$, azaz a totál spin kvantumszám és I_T lehetséges értékei:

$$I_T = n/2, n/2-1, n/2-2, \dots \begin{cases} 0, & \text{ha } n \text{ páratlan} \\ 1/2, & \text{ha } n \text{ páros} \end{cases} \quad /3.7/$$

Az azonos I_T értékű függvények száma:

$$g_{I_T} = \frac{n! (n-2k+1)}{(n-k+1)! k!} \quad /3.8/$$

ahol $k = \begin{cases} 0, 1, \dots, n/2 & , \text{ha } n \text{ páros} \\ 0, 1, \dots, (n-1)/2 & , \text{ha } n \text{ páratlan} \end{cases}$

és $I_T = n/2 - k$

E g_{I_T} statisztikus súlyok a multiplettek megfelelő jelintenzitás arányainak leírásához szükségesek. Az egyszerű két magos példával élve az $\alpha\alpha$ állapot egyetlen α függvénnyel, a $\beta\beta$ állapot egy γ függvénnyel írható le, de az új β függvény két szorzatfüggvényt, az $\alpha\beta$ -t és a $\beta\alpha$ -t helyettesíti. A g_{I_T} érték ez utóbbi esetben már kettő.

A totál spinkvantumszám faktorizáció ellenére is viszonylag egyszerű spin-rendszerek esetén is nagy számú bázis függvény generálódik. A bázis-függvények tárolásához szükséges memória jelentősen csökkenthető azáltal, hogy az egyébként ortogonális függvények nem spinorként, hanem egyszerű sorszámozott kódolással kerülnek tárolásra. Pl. ha $n = 2$ és $I_T = 1$, akkor az $\alpha=(1,0,0)$, $\beta=(0,1,0)$ és $\gamma=(0,0,1)$ ábrázolás helyett az $\alpha = 1$, $\beta = 2$, $\gamma = 3$ kódolás használható. Ezzel a memóriaigény a fenti esetben harmadára csökken (három elemű vektor helyett elég egy skaláris változó). A spin operátorok hatásakor e kódolt bázis-függvény szetből csak a kívánt függvény kerül dekódolásra, majd ilyen formában kerül sor a mátrix-vektor szorzási műveletekre.

3.2. Kicserélődési folyamatok kinetikája, kicserélődési mátrixok generálása

A /2.6/ Liouville-von Neumann egyenletet kiegészítő utolsó, additív tag a fenomenologikusan bevezetett Kubo-Anderson-Sack formula,

$$\sum_r \frac{1}{\tau_{ir}} (\hat{\rho}_{ir}^{\text{after}} - \hat{\rho}_{ir}^{\text{before}}) \quad /3.9/$$

mely a kicserélődési folyamatok leírására hivatott. τ_{ir} egy species átlagélettartamát jelöli, s mint ilyen egyrészt hozzárendelhető egy adott specieshez (i-edik molekula, molekulán belüli magcsoport, savas hidrogén

stb.), másrészt egy r-edik kicserélődési folyamathoz. Definíció szerint

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{d x_i}{d t} \cdot \frac{1}{x_i} \quad /3.10/$$

A kicserélődési folyamat leírható, mint egy kémiai reakció:

$$\sum \mu_i x_i = 0 \quad /3.11/$$

ahol x_i az i-edik species móltörtje, μ_i pedig a sztöchiometriai együtthatója. A kiindulási species-ekre szokásosan $\mu_i < 0$, míg a termékekre $\mu_i > 0$. Csak az "oda" irányú folyamatot figyelembe véve, annak sebessége (v):

$$v = k \cdot \prod_i x_i^{\nu_i} \quad /3.12/$$

x -nek a komponens átalakulási sebessége:

$$\frac{d x_i}{d t} = \mu_i \cdot v = \mu_i \cdot k \cdot \prod_j x_j^{\nu_j} \quad /3.13/$$

Innen egy reakcióra:

$$\frac{1}{\tau_i} = \left| \frac{\mu_i}{x_i} \cdot k \cdot \prod_j x_j^{\nu_j} \right| \quad /3.14/$$

A $(\hat{\rho}^{\text{after}} - \hat{\rho}^{\text{before}})$ kifejezés értelmezésére az irodalomban két módszer terjedt el. A Kaplan és Fraenkel nevéhez fűződő *Permutation of Indices Method* a $\hat{\rho}^{\text{before}}$ -t fejezik ki $\hat{\rho}^{\text{after}}$ segítségével, s a kollíziós komplexumot a termék felől figyeli. ("backward" megközelítés) Ily módon számos kicserélődési mechanizmust leírtak, s ezek képletgyűjteményben megtalálhatók. Az általam is használt "forward in time" megközelítés $\hat{\rho}^{\text{after}}$ -t fejezi ki $\hat{\rho}^{\text{before}}$ -ral,

$$\hat{\rho}_{k1}^{\text{after}} = \hat{R} \cdot \left[\hat{\rho}_{k1}^{\text{before}} \right] \cdot \hat{R}^+ \quad /3.15/$$

de ezen megközelítést eddig ritkábban használták, tekintettel arra, hogy az \hat{R} átrendezési operátor mátrixát mindeddig nehezen generálhatónak vélték. Ezen operátor mátrixát sikerült e programban általánosan és egyszerűen előállítani, így elhárult az akadály e módszer általános

használata előtt.

Az \hat{R} és \hat{R}^+ mátrixok generálásához a kicserélődés előtti állapotfüggvényeket a \underline{P} bázison, míg a kicserélődés utáni állapotfüggvényeket a $\underline{P}^{\text{after}}$ bázison fejezzük ki. Így e leírással élve lényegében nem az állapotfüggvények, hanem az azokat kifesztítő bázis transzformálódik közvetlenül a cserefolyamat hatására, majd közös bázisra térve az állapotfüggvények is ennek megfelelően transzformálódnak.

$$\underline{P} = \begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \vdots \\ \Phi_N \end{bmatrix} \quad /3.16/$$

ahol $\Phi_i = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdots \phi_N$. \hat{R} operátorral leírt magcsere esetén ha, például $k \neq 1$ és $1 \neq k$ kettős csere történik, akkor ϕ_k és ϕ_1 minden Φ_i -ben helyet cserél ($i=1 \dots N$), ezzel az eredeti \underline{P} bázis egy permutációja, $\underline{P}^{\text{after}}$ bázis jön létre. Gyakorlatban a \underline{P} bázist generálva és azt duplikálva, a $\underline{P}^{\text{after}}$ másodpéldányon az atomi bázisfüggvény cserék könnyen elvégezhetők egy alkalmas input táblázat segítségével, mely táblázat leírja a magok helycseréjét. Ezzel $\underline{P}^{\text{after}}$ bázis előállítható az alábbi operátor művelettel az \hat{R} mátrix-alakjának ismerete nélkül is:

$$|\underline{P}^{\text{after}}\rangle = |\hat{R}|\underline{P}\rangle \quad /3.17/$$

Ezután már R_{k1} előállítható az $R_{k1} = \langle \Phi_1^{\text{before}} | \Phi_k^{\text{after}} \rangle$ összefüggés alapján. \hat{R} mátrix alakjának ismeretében \hat{R}^+ bármikor könnyen számolható, így azt elég csak az alábbi számítás elvégzésekor generálni.

$$\hat{\rho}_{k1}^{\text{after}} = \hat{R} \cdot \left[\hat{\rho}_{k1}^{\text{before}} \right] \cdot \hat{R}^+ \quad /3.18/$$

Több cserefolyamat együttes előfordulása esetén minden cserefolyamatnak saját \hat{R}_r mátrixa van, ezeket külön-külön lehet előállítani. τ_r és \hat{R}_r fent leírt előállítása után nincs akadálya a /2.6/ egyenleten alapuló /2.7/ illetve /2.9/ egyenlet-rendszerek felállításának.

3.3. Lineáris egyenlet rendszerek felállítása a Liouville térben

A szokványos 1D NMR spektrumot a program elméleti leírásánál bemutatott /2.2/ és /2.3/ egyenletek írják le. Mátrix elemekkel kifejezve az egyenletet:

$$Y(\nu) = C \cdot \text{Im} \langle \hat{M}_+ \rangle = C \cdot \text{Im} \left(\text{Trace } \hat{\rho} \cdot \hat{M}_+ \right) = C \cdot \text{Im} \left[\sum_k \sum_l \rho_{kl} M_{+lk} \right] \quad /3.19/$$

Az \hat{M}_+ átmeneti momentum operátor az egykvantumos átmeneteket írja le, s mátrixa sajátos, blokkos szerkezetben csak 0, vagy 1 elemeket tartalmaz. E mátrix lényegében a spektroszkópiai kiválasztási szabályok leírásáért felelős. Például három 1/2 spinű magból álló spinrendszer \hat{M}_+ mátrixa:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \Phi_8 \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccccccc} \Phi_1 & \Phi_2 & \dots & \dots & \Phi_8 \end{array} \\ \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|} \hline 1 & & & & & & \\ \hline 1 & & & & & & \\ \hline 1 & & & & & & \\ \hline & 1 & 1 & 0 & & & \\ & 1 & 0 & 1 & & & \\ & 0 & 1 & 1 & & & \\ \hline & & & & & 1 & 1 & 1 \\ \hline \end{array} \end{array} \quad /3.20/$$

ahol $M_{+ij} = \langle \Phi_i | \hat{M} | \Phi_j \rangle$, és $M_{+ij} \neq 0$, ha $\Delta I_{\text{z tot}} = 1$. /3.19/ egyenlet szerint azok a tagok, melyekben $\hat{M}_{+kl} = 0$, $\hat{\rho}_{lk}$ értékétől függetlenül a szorzat nulla. Így a fent vázolt blokkok indexhatárain kívüleső $\hat{\rho}_{kl}$ elemek kiszámítása felesleges. Mivel a \hat{H} Hamilton operátor felcserélhető $I_{\text{z tot}}$ operátorral, így az is blokkos szerkezetű. Ezenkívül sem a $[\hat{\rho}, \hat{H}]$ kommutátor képzés, sem a relaxációs, sem a kicserélődési operátorok nem visznek kívül az indexhatárokon, így az egy egyenletrendszerbe tartozó sűrűségmátrix elemek is a fentihez hasonló (csak index cserében különböző) blokkos szerkezetet alkotnak. Az azonos blokkba tartozó ρ mátrix elemek vektorba sorbarendezve alkotják a Liouville térben a \underline{A} $\underline{\sigma} = \underline{C}$ /2.10/ egyenletben már felírt $\underline{\sigma}$ ismeretlen vektort, melynek kiszámítása az elsődleges cél.

Mivel az \underline{A} együttható mátrix dimenziója közvetlenül a $\underline{\sigma}$ vektort alkotó ρ mátrix elemek számától függ, ezért a gépi memória és számítási idő igény szempontjából nagyon fontos, hogy az \underline{A} mátrix, s így a $\underline{\sigma}$ vektor a

lehető legkisebb legyen. Az A komplex mátrix diagonalizálása csak iteratív módszerekkel oldható meg, s ezek gyorsasága rendkívüli mértékben függ a mátrix méretétől. A TEDDY program fejlesztése során e szempont mindvégig komoly szerepet kapott, s ez teszi lehetővé, hogy bonyolult spinrendszerek is viszonylag kis gépi kapacitással számolhatóvá váltak.

Az A mátrix méretének csökkentésére felhasznált módszerek egy része már ismertetésre került. Ezek nevezetesen:

- A /2.10/ egyenletrendszer blokkokra történő szétbontása a fenti elvek alapján.
- A 3.1. pontban ismertetett totál spinkvantumszám szerinti faktORIZÁCIÓ, mely egy adott spinrendszerre vonatkozó egyenletrendszert ugyan több, de mindig kisebb dimenziójú blokkokra ejt szét.
- Az alábbiakban ismertetésre kerülő, a kombinációs átmenetek eliminálásán alapuló egyszerűsítés:

A /3.20/ példában bemutatott mátrix esetében is megfigyelhető, hogy egy-egy blokkon belül is előfordulhatnak $M_{+ij} = 0$ elemek. Ezekben az esetekben a ρ_{ji} elemek számértéke mindig kicsik azokhoz a ρ_{ik} elemekhez képest, melyekre igaz, hogy $M_{+kl} \neq 0$. E kis értékű ρ_{ji} elemek mindig kombinációs átmenetekhez tartoznak, a spektrumban kis intenzitású jeleket eredményeznek, s nagy H_0 mágneses térben csak kis mértékben perturbálják a spektrum alakját, finomszerkezetét. Mivel a koaleszcenciához közeli állapotokban a spektrum egyébként is finomszerkezet nélküli, diffúz sáv alakú, így e kinetikai szempontból fontos hőmérséklet régióban különösen megengedettnek tekinthető ezen kombinációs átmenetek eliminálása. Így redukálva $\underline{\sigma}$ és A méretét csak azon ρ_{ik} elemek alkotják a $\underline{\sigma}$ vektort, és generálják a /2.10/ egyenletrendszert, mely k, l indexekre igaz, hogy $M_{+kl} \neq 0$. Az alábbi táblázat $1/2$ spinű részecskék esetére mutatja be a kombinációs átmenetek eliminálásából származó méretcsökkentés lehetőségét. N = atomok száma, m_{full} és $m_{reduc.}$ a legnagyobb $\underline{\sigma}$ vektor elemeinek száma az összes átmenettel illetve redukálva a méreteket, m^2 az A mátrix elemeinek száma, az utolsó oszlop a %-os méretcsökkenést tartalmazza. (1. táblázat).

1. táblázat

A σ vektor teljes mérete (m_{full}) és mérete a kombinációs átmenetek eliminálása után (m_{reduc}), valamint az A mátrix relatív méretcsökkenése az atomok számának (N) függvényében.

N	m_{full}	$m_{reduc.}$	$(1 - m_{reduc.}^2 / m_{full}^2) * 100\%$
2	2	2	0.0 %
3	9	3	88.9 %
4	24	12	75.0 %
5	100	30	81.0 %
6	300	60	96.0 %
7	1225	140	98.7 %
8	3920	280	99.5 %

Például egy 8 magos rendszerben a legnagyobb diagonalizálandó mátrix mérete a kombinációs átmenetek figyelembe vételével $3920 \times 3920 = 15,366,400$ elem, míg a kombinációk eliminálásával $280 \times 280 = 78,400$ elem. Ez az előző mátrixméret 0.51 %-a, azaz a méretcsökkenés 99.5 %-os. Ugyanakkor a nagy méretű mátrixok diagonalizálásakor tetemes a számolási idő is, s a méretcsökkenés okozta időmegtakarítás legalább ilyen mértékű.

3.4. Az A mátrix időtakarékos előállítása

Az iteratív spektrum illesztés során a spektroszkópai és kinetikai paraméterek számértéke nagyon sokszor megváltozik. Ez a Liouville-von Neumann egyenleten alapuló /2.9/ illetve /2.10/ egyenletrendszerek nagyon sokszori felállítását és az A mátrix előállítását eredményezi. A TEDDY program a /2.5/ egyenletben szereplő operátorokkal összefüggő számolásokat csak egyszer, a futás elején végzi el, majd az ezen, a paraméterektől nem függő tényezőket file-okban tárolja. Az újabb egyenletrendszerek generálásakor e paraméter-független adatok a file-okból készen kerülnek beolvasásra, s vissza az új egyenletrendszerekbe. E file-ok előállítása opcionális, elhelyezésükre mód van úgy a központi tárban, mint valamilyen háttértárolón. Így mindig optimális sebességű megoldás választható ki.

3.5. Az A mátrix optimált diagonalizálása

A /2.13/-as $\sigma(\nu) = -W \cdot (D - i2\pi\nu I)^{-1} \cdot W^{-1} \cdot \underline{C}$ függvény paraméterként tartalmazza a D , W és W^{-1} mátrixokat, melyek az A mátrix diagonalizálásával állnak elő. A maga is komplex mennyiségeket tartalmazó mátrix, melynek diagonalizálására a gépi numerikus matematikai irodalomban számos kész eljárás ismeretes. A TEDDY programban a P. J. EBERLEIN féle *Norma redukciós Jacobi típusú komplex sajátérték probléma* megoldó program került adaptálásra^[11]. A módszer lényege hogy alkalmas uniter transzformációval A mátrix diagonális alakra hozható (D mátrix). A transzformációs mátrix W , inverze W^{-1} .

$$W^{-1} \cdot A \cdot W = D \quad /3.21/$$

Mivel W nem ismert, ezért nem lehet egy lépésben előállítani a D mátrixot. A Jacobi típusú diagonalizálási módszerek iteratív eljárások, melynek során az eredeti A mátrixnál "diagonálisabb" A_i mátrix kerül előállításra, miközben W_i transzformációs mátrix is ismertté válik. E transzformációt kellő számban ismételve, végül a D diagonálishoz jól közelítő A_i megoldás nyerhető. Vagyis

$$W_i^{-1} A_{i-1} W_i = A_i \quad /3.22/$$

és ha $i \rightarrow \infty$, akkor $A_i = D$. A ciklikus finomításból következően

$$W = W_1 W_2 \cdots W_i \quad \text{és} \quad W^{-1} = W_i^{-1} W_{i-1}^{-1} \cdots W_2^{-1} W_1^{-1} \quad /3.23/$$

Bevezetve a frekvenciától független $\underline{S}^+ = \underline{F}^+ W$ és $\underline{T} = W^{-1} \underline{C}$ vektorokat, valamint a frekvenciafüggő $\underline{G}(\nu) = (D - i2\pi\nu I)^{-1}$ vektort, a spektrumot leíró $Y(\nu)$ függvény tömör, ugyanakkor könnyen számolható alakban

$$Y(\nu) = -C \operatorname{Im}(\underline{S}^+ \cdot \underline{G} \cdot \underline{T}) \quad /3.24/$$

A D és W mátrixok /3.22/ és /3.23/ formulák szerinti iteratív előállításának van egy, a számolásokat meggyorsító előnye. Feltételezve, hogy ha a számított spektrum finomítása során hasonló A és A' mátrixok fordulnak elő (csak néhány mátrix elem különbözik, és azok is csak kis mértékben),

akkor a W transzformációs mátrixok is hasonlóak. Ebben az esetben, ha $W^{-1} \cdot A \cdot W = D$, akkor $W^{-1} \cdot A' \cdot W \approx D'$. Így az iteratív diagonalizálás az ideális D' állapothoz közelebből indítható, s a kívánt jóság kevesebb lépéssel érhető el. Azaz, míg

$$(W_1^{-1} W_{1-1}^{-1} \dots W_2^{-1} W_1^{-1}) A' (W_1 W_2 \dots W_1) = D' \quad /3.25/$$

addig

$$(W_k^{-1} \dots W_2^{-1} W_1^{-1}) W^{-1} A' W (W_1 W_2 \dots W_k) = D' \quad /3.26/$$

ahol $k \ll i$. Természetesen \underline{S} és \underline{T} is hasonló gyorsított transzformációval számolható. Így a fentiekben alapuló *prediagonalizációs módszer* a hagyományos iteratív módszerhez képest két lépéssel bővül. Az egyik a diagonalizációt megelőző - *prediagonalizációs* - lépés:

$$A = W'^{-1} A W' \quad \underline{S}^+ = \underline{F}^+ W' \quad \underline{T} = W'^{-1} \underline{C} \quad /3.27/$$

vagyis A , \underline{S}^+ és \underline{T} kezdeti értékeinek előállítása /3.27/ szerinti mátrix műveletekkel, a már korábban tárolt W' és W'^{-1} transzformációs mátrixokkal. A másik, a diagonalizációt követő - *postdiagonalizációs* - lépés lényegében a W és W^{-1} mátrixok tárolása, ami történhet - a mátrix méretétől és a program sebességétől függően - vagy a központi tárbán, vagy háttértárolón.

A program tanúsága szerint ez az eljárás átlagosan felére csökkenti az iterációs lépések számát. Ugyanakkor a módszer elvéből következően a halmozódó numerikus hibákat önmaga javítja azáltal, hogy a *prediagonalizációt* követő tényleges iteráció addig folyik, amíg a kívánt pontosság elérést nem válik. Számos futás tapasztalataiból általánosan megállapítható, hogy a *prediagonalizáció* minden esetben a diagonálishoz közelebbi kiindulási állapotba viszi az A mátrixot, és tipikusan felére csökkenti az iterációs lépésszámot.

A P. J. EBERLEIN^[11] által készített eredeti program abszolút pontosságot előíró leállási kritériumához képest, mely az off-diagonális elemeket egy abszolút számhoz viszonyítva minimalizálja, a TEDDY program leállási kritériuma relatív. Ha a legnagyobb off-diagonális elem a legkisebb diagonális elem egy adott töredékénél kisebb (0.01%), akkor A mátrix diagonálisnak tekinthető. Ezen új leállási kritérium az iterációs lépések számát optimalja, s ezzel számítási időt csökkenti.

3.6. A kísérleti és számított spektrumok összehasonlítása

A kísérleti NMR spektrum digitalizált formában, ekvidisztáns pontok formátumozott szekvenciális file-jaként kerül beolvasásra. Mivel a beolvasott spektrumok alapvonal szintje és nagyítása esetről esetre változó, a számított spektrumot megfelelően skálázni kell az összehasonlíthatóság végett. A TEDDY program mind a kísérleti, mind a számított spektrumot korrigálja az összehasonlítás előtt. Mindkét spektrumon *trapéz* alapvonal korrekció történik a spektrumok szélein észlelt átlagos jelszinthez igazítva az alapvonalat. E módszer előnye, hogy a skálázhatóságon kívül a kísérleti spektrum alapvonal driftjét is kiküszöböli. Az így definiált alapvonal fölött a számított spektrumot megfelelő *zoom*-faktorial (ld. C konstans a /3.24/ egyenletben) nagyítani kell. E *C* nagyítási faktor számítására több lehetőség is kínálkozik. Az egyik, hogy variábilis paraméternek tekintve erre is paraméter optimalizálást végezzünk. E módszer előnye, hogy a spektrumok jó egyezése esetén a hibafüggvény valóban nagyon kicsi lesz. Hátránya viszont, hogy rossz egyezés esetén a nagyítási faktor egyéb paraméterek hibáját túlkompenzálva lokális minimumba kényszeríti az iterációs programot. E veszély elkerülhető a *C* faktor előre definiálásával. Definiálható például úgy, hogy a kísérleti spektrum legnagyobb értékű pontját és a számított spektrum legnagyobb értékű pontját azonosra tegye az egész spektrumra alkalmazott *C* nagyítás. Ez, bár a kísérlet spektrumajától függően kisebb nagyobb szisztematikus illesztési hibát eredményez, de használható módszer. A legjobbnak bizonyult a görbék alatti területre történő skálázás. Vagyis *C* olyan értéket vesz fel, mely mellett az alapvonal korrekció után a kísérlet és számított spektrumnak az integrálja azonos. E módszer kiátlagolja a spektrumzaj okozta hibákat, így a legjobb megoldáshoz közeli esetekben is a *C* faktor stabil, és reális döntést enged az egyéb paraméterek jóságára vonatkozóan.

Kérdéses lehet a számított és mért spektrumok összehasonlítására használt *hibafüggvény* matematikai alakja. Az irodalomban a legelterjedtebb a kísérleti hibák Gauss-eloszlásából kiinduló *négyzetes eltérést* számoló hibafüggvény, s az ezen alapuló *legkisebb négyzetes eltérést* kereső paraméter optimalizáló módszer. E hibafüggvény definíciója ilyen esetben:

$$F_{sq} = (Y_{meas}(\nu) - Y_{calc}(\nu))^2 \quad /3.28/$$

Ismeretes, hogy ezen F hibafüggvény adja a legjobb torzítatlan becslést. Ugyanakkor a hibafüggvény definiálható máshogyan is, mely esetekben a becslés ugyan kissé torzított, de jobb eredményt szolgáltatathat. A TEDDY programban heurisztikus alapon a másik legelterjedtebb hibafüggvényt alkalmazom:

$$F_{\text{abs}} = |Y_{\text{meas}}(\nu) - Y_{\text{calc}}(\nu)| \quad /3.29/$$

A /3.28/ szerinti *Least Square Difference* függvénnyel szemben e /3.29/ hibafüggvény előnyösebbnek bizonyult, mivel a nagyon különböző kísérleti és számított spektrum pontok hatását kevésbé veszi figyelembe. Ez egyfajta aluláteresztő szűrésnek bizonyul, ami az illesztésnél inkább figyelmen kívül hagyja a spektrum szennyezőitől és az elektronikus zajtól eredő apró éles csúcsokat, s inkább a széles sávok egyezésére optimál.

A terület normálásán alapuló skálázásnak a fent említetteken kívül van még egy jól hasznosítható vonása: Mivel a kísérleti és a számított spektrumok területe a skálázás után *mindig* azonosak, így ha a két spektrum különbségének területét pl. a kísérleti spektrum területére az alábbi képlet szerint viszonyítjuk, a görbe egyezésnek egy szemléletes mérőszámát kapjuk:

$$\text{FIT} = 100 \cdot \left[1 - \frac{\sum \left| Y_{\text{calc}}(\nu) - Y_{\text{meas}}(\nu) \right|}{2 \cdot \sum Y_{\text{meas}}(\nu)} \right] \quad /3.30/$$

Abban az esetben, ha a két görbének teljesen máshol vannak a nulla alaponaltól különböző értékei, akkor $\text{FIT} = 0\%$. Ha a területek felerészben fednek át, akkor $\text{FIT} = 50\%$, s ha tökéletes az átfedés, azaz a pontok között nincs különbség, akkor $\text{FIT} = 100\%$. Az eddigi tapasztalatok szerint a 90%-os egyezés már a model jóságát jelzi, 95% körüli egyezés kívánatos ahhoz, hogy vizuálisan is minden paraméter jól finomítottnak tűnjön, s kivételesen jó spektrumfelvételeken a 98%-nál is jobb egyezés is elérhető volt. Így e FIT érték látatlanul is jól jelzi, hogy a görbék milyen mértékben egyeznek. A korábban használt F_{sq} , vagy F_{abs} értékek a zoom faktortól is függnének, ráadásul F_{sq} négyzetes függvény, így ezen számértékekből az egyezés "abszolút" jósága nehezen becsülhető.

3.7. Paraméter finomítási eljárás

A DNMR irodalomban legismertebb *Binsch*-féle DNMR5 program legkisebb négyzetes illesztés alapján egy grádiens módszer szerinti paraméterbecslő eljárást tartalmaz. A módszer előnye a gyors iteráció, hátránya, hogy csak elég közeli kiindulási pontból található meg a valódi eltérés minimum a paraméter térben. Távolabbi pontból indulva nagy a veszély, hogy lokális minimumra bukkanva a program e pontból már nem tud elmozdulni. A módszer e korlátja elvi természetű: a nemlineáris függvénykapcsolat egy adott pontnak csak szűk környezetében linearizálható, s csak e környezetben lehet eredményes a lineáris paraméterbecslés. E korlát elkerülése végett a TEDDY programban egy saját fejlesztésű, a *trial and error* módszerek közé sorolható paraméter finomító eljárást tartalmaz. A paraméter becslési folyamat egy pontján az

$$F^{abs} = f(\text{spektroszkópiai és kinetikai paraméterek})$$

függvény számértékét csak annak eldöntésére használom, hogy ezen közelítésnél volt-e már jobb közelítés vagy sem. A javulás mértéke nem befolyásolja az új pont helyét a paraméter térben - szemben a grádiens módszerekkel. A TEDDY-ben alkalmazott módszer az intervallum felezési eljárásokhoz hasonlít. Lényege: egy n dimenziós paraméter térben a kívülről megadott p_{i-1} kezdőpontban F_{i-1}^{abs} kiszámításra kerül, ahol $i-1 = 0$. Ez után a program a paraméter térben ortogonális $k=1,2,\dots,n$ irányokban ugyancsak kívülről adott nagyságú $d_{k,i}$ ellépést tesz $p_{i-1} + d_{k,i}$ pontba, ahol meghatározza F_i^{abs} értéket. Ha $F_i^{abs} < F_{i-1}^{abs}$, akkor $p_i = p_{i-1} + d_{k,i}$, vagyis p_i jobb közelítés. Ez után $d_{k,i}$ vektor kissé megnyúlik, s az előbbi keresés a $d_{k,i+1} = 1.25 \cdot d_{k,i}$ értékkel megismétlődik. E keresés egymás után legfeljebb ötször ismétlődhet. Ha $F_i^{abs} \geq F_{i-1}^{abs}$, akkor p_i változatlan marad, $d_{k,i+1} = -0.65 \cdot d_{k,i}$ értékre csökken, miközben előjelet vált (ezzel ellentétes irányú keresést jelöl ki), de $d_{k,i+1}$ értékkel nem számol azonnal. E helyett egy ortogonális $k+1$ paraméter irányban tesz $p_{i-1} + d_{k+1,i+1}$ ellépést, számolja ki F_{i+1}^{abs} értéket mely nagyságától függően vagy megismétli a $k+1$ irányban a nyújtott ellépést, vagy áttér a $k+2$ irányba. $k = n$ értéket elérve a finomítás ciklikusan $k = 1$ -el folytatódik. Az iteráció leállítását a sikertelenül nagy ellépések előfordulása biztosítja oly módon, hogy ilyen esetekben (falba ütközés) d_k egyre kisebbé válik. Ha $d_k < e_k$ feltétel teljesül, - ahol e_k vektorok a legrövidebb ésszerű ellépéseket jelentik a különböző paraméterekre - a k -adik

irány kiesik az iterációból, ezzel a paramétertér dimenziója 1-el csökken, azaz $n = n - 1$. Az iterációs folyamat végét jelenti, ha n nullára csökken, vagy az iterációs ciklusok száma egy limitet meghalad. Ezen algoritmus nagy előnye a mindvégig biztonságos és kezdetben nagyon gyors iteráció (ha d_k vektorok elég nagyok). Az iteráció végén, ha d_k túl kicsire csökken, az iteráció ugyan lelassulhat, de ez ugyanakkor egyre kisebb perturbációt eredményez az A mátrixban, s ettől a prediagonalizáció válik hatékonyabbá - csökkentve az iterációs ciklusok számolási idejét. A módszer említett előnye a biztonság. Viszonylag távoli indítás esetén is a program a kellően nagy d_k ellépések révén az apró lokális minimumokon gyorsan átugrik, s csak a valódi minimum közelében finomítja apró lépésekben a paramétereket.

3.8. Szuper-K és Szuper-X faktorizációk

A korábbiakban már szó esett a faktorizáció jelentőségéről, mely a bonyolultabb rendszerek esetén is kezelhetően "kicsi" mátrixokat eredményez, elkerülve ezzel a memória és futás idő robbanásokat. Az alábbi Szuper-K és Szuper-X faktorizációs módszerek speciális, de gyakran előforduló rendszerek leírását tovább egyszerűsítve csökkentik a spinrendszerek méretét, de növelik számukat.

Már az eddig ismertetett számítási eljárásnál is figyelembe vehető a különböző magok közel azonos T_2^* spin-spin relaxációs ideje, ami közel azonos vonalszélesedést eredményez. A program opcionálisan megengedi valamennyi mag T_2^* idejét azonosnak tekinteni, közös $d_{T_2}^*$ és $e_{T_2}^*$ értékekkel jellemezni, s valamennyi magra egy lépésben közösen finomítani. E módszer sugallta a további faktorizációk lehetőségét. Bizonyos spinrendszerek között csak az azonos kémiai kicserélődési állandó és/vagy azonos móltört paraméterek a közösek. Ilyen esetekben is elvileg szükséges az összes mag együttes tárgyalása, és a közös paraméterek együttes finomítása. Szétcsatolható ugyan e nagy *kémiailag csatolt* spinrendszer kisebb rész rendszerekre, ha minden rendszerre külön-külön független kinetikai paramétereket vezetünk be, de így nő a paramétertér dimenziója, s növeli a túlhatározottság veszélyét. Ez a gyakorlatban azt eredményezheti, hogy olyan esetekben is különbség áll elő a kinetikai paraméterekben, amikor valójában nincs (vagy nem is lehet!) különbség közöttük.

A megoldás a Szuper-K és Szuper-X faktorizáció, melynek során a

szétcsatolt spin rendszerek spektrumainak számolása ugyan külön-külön történik, de a sebességi állandó és móltört paraméterek változása - finomítása - esetén valamennyi spektrumrészlet *ugyanazon értékekkel* kerül újraszámolásra. Természetesen e paraméterekre is használható a fent már ismertetett paraméter finomító eljárás.

3.9. Szimmetria faktorizáció

A 3.1. bekezdésben már szó esett a szimmetria faktorizációról^[10,13], mely általánosan nem került alkalmazásra a TEDDY programban, azaz a tárgyalt spinrendszerek leírásában nem használjuk ki a molekulák esetleges szimmetriáját. Egy speciális esete a szimmetria faktorizációnak azonban jelen esetben is használható. A kölcsönös kicserélődési folyamatokban a magcserét követően a termék molekula megkülönböztethetetlen a kiindulási molekulától akkor is, ha a helyet cserélő magok spektroszkopiai paraméterei különbözőek (pl. dimetil-formamid esete). Ez esetben nem szükséges a spinrendszert kiterjeszteni a kiindulási és termék molekulákra, hanem e szimmetria folytán elégséges csak a kiindulási molekulára korlátozni a spinrendszert. Ez a program paraméterezésével egyszerűen megvalósítható, minek során egy olyan reakcióegyenletet írunk fel, melyben a bal oldalon szereplő molekulából "semmi új" nem keletkezik, vagyis a termék molekula sztöchiometriai együtthatója nulla.

3.10. A FITIT program működése

A FITIT program a TEDDY program által meghatározott sebességi állandó értékekből kiszámítja a cserefolyamat aktiválási entalpia, entrópia és szabadentalpia értékeit. A számítások alapjául az *Eyring összefüggés*^[14] szolgál:

$$k(T) = \frac{\kappa \cdot k_B}{h} \cdot T \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger(T)}{R \cdot T}} \quad /3.31/$$

ahol $k(T)$ a sebességi állandó T hőmérsékleten, h a Planck-állandó,

R a gázállandó, $\Delta G^\ddagger(T)$ a folyamat aktiválási szabadentalpiája T hőmérsékleten. κ a folyamat transzmissziós koefficiense, mely kémiai kötés körüli rotációnál egynek, gyűrűinverziónál 0.5-nek tekinthető. /3.31/ egyenletet logaritmálva lineáris összefüggést eredményez $\ln(k/T)$ és $1/T$ között:

$$\ln (k/T) = \ln (\kappa \cdot k_B / h) - (\Delta G^\ddagger(T)/R) \cdot 1/T \quad /3.32/$$

Behelyettesítve a $\Delta G^\ddagger(T) = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$ termodinamikai összefüggést, az alábbi eredményt kapjuk:

$$\ln (k/T) = \left[\ln (\kappa \cdot k_B / h) + \Delta S^\ddagger / R \right] - (\Delta H^\ddagger / R) \cdot 1/T \quad /3.33/$$

Ezen egyenlet értelmében $\ln (k/T)$ lineárisan függ $1/T$ -től, s így a kísérleti adatokból nyert $\ln(k/T)$ és $1/T$ koordinátájú pontokhoz legkisebb négyzetes eltérésen alapuló egyenes illesztés történik. Az így illesztett egyenes B meredekségéből ΔH^\ddagger a $\Delta H^\ddagger = R \cdot B$ képlet alapján, míg ΔS^\ddagger a $\Delta S^\ddagger = R \cdot \left[A - \ln (\kappa \cdot k_B / h) \right]$ képlet szerint számolható.

4. A TEDDY program általános jellemzőinek összefoglalása.

Forrásnyelv : FORTRAN-77 illetve Microsoft[®] QuickBASIC 4.5

Forráslista mérete : 120 kByte /FORTRAN/, 65 kByte /BASIC/

Memória igény : 3 mag: kevesebb 1 MByte-nál; 4-5 mag: 1-4 MByte

Független, illetve faktorizációkkal kapcsolt spinrendszerek száma:
csak memória mérettől függ /tipikusan négy/

Egy spinrendszer magcsoportjainak száma:
csak memória mérettől függ /tipikus öt/

Kölcsönhatások és finomítható paraméterek:

kémiai eltolódás,
skalár J csatolások
 T_2^* relaxációs idők
móltörtek
kémai sebességi állandók

A leírható kicserélődési folyamatok típusai:

intra- és intermolekuláris
kölcsönös és nem kölcsönös folyamatok

Spinrendszert leíró nem variábilis paraméterek:

magcsoport-spin kvantumszámok
mag-mag cserepozíciók
mag-molekula viszonyok
molekulák sztöchiometriai koefficiensei

5. A TEDDY program alkalmazásának bemutatása gyakorlati példák

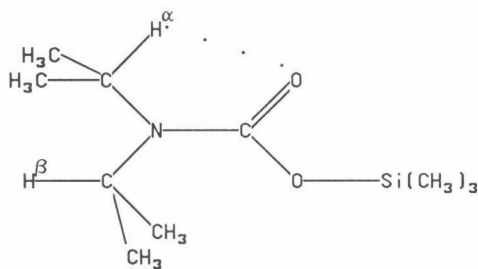
Az 5.1. pontban ismertetésre kerülő dinamikus rendszerben egy molekulán belül három különböző kötés körüli forgás volt a vizsgálat tárgya. A rendszer az *intramolekuláris* "non-mutual", azaz a *nem-kölcsönös* kicserélődési folyamatokra példa. E vegyület ugyanakkor alkalmas a Szuper-K és Szuper-X faktorizációk, valamint az össz-spinkvantszám szerinti faktorizáció bemutatására is.

Az 5.2. pontban egy régóta vizsgált rendszeren, a *cisz*-1,2- dimetil-ciklohexán ^{13}C NMR spektrumain mutatom be a program alkalmazhatóságát heteronukleáris esetekre. A TEDDY program e molekula gyűrűinverziós mozgását modellezi, amely jelen esetben egy intramolekuláris, "mutual" (kölcsönös) cserefolyamat. Itt az egyszerű szimmetria-faktorizáció és a Szuper-K faktorizáció használata kerül bemutatásra.

5.1. *N,N*-diizopropil-karbaminsav-trimetil-szilil-észter konformációs mozgásainak vizsgálata

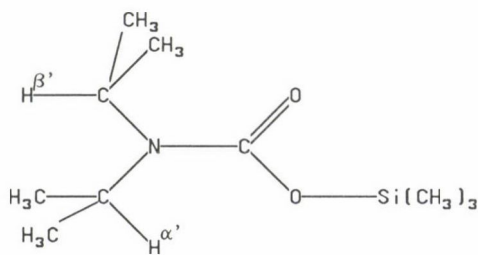
5.1.1 Experimentális háttér, a kémiai modell

Az *N,N*-diizopropil-karbaminsav-trimetil-szilil-észter (IPRSIC) az egykristály röntgen-diffrakciós mérés eredménye szerint szilárd fázisban kizárólag az alábbi tükörszimmetrikus A konformer formában fordul elő^[15]



Az IPRSIC szobahőmérsékletű ^1H NMR spektrumában viszont a metin- protonok jele kiszélesedik és 1:1 arányban megkettőződik. A jelkettőződés jól értelmezhető az amid-kötés körüli gátolt rotáció következtében fellépő két,

A és B konformerrel, ahol B az $-N(i\text{-Pr})_2$ csoportnak az $N\text{—CO}$ kötés körüli 180° -os forgatásával áll elő:



"B"

E konformációs mozgás valóban egy-egy arányban kettőzi meg a H^α metin H jeleket ($\alpha:\alpha'$), ha az A és B konformer aránya is 1:1. Ugyanakkor a spektrumban meg kellene jelenni – az ezektől különböző kémiai eltolódással – a β illetve β' metin H jeleknek is. Szobahőmérsékleten viszont csak két metin-protonhoz rendelhető jel van. Mindez magyarázható az izopropil-csoportoknak a $\text{Me}_2\text{HC—N}$ kötés körüli gyors forgásával, mely forgás "átlagolja" az α és β valamint az α' és β' jeleket.

Megfelelően alacsony hőmérsékleten várható e forgások "befagyása", és a két konformer valamennyi jelének elkülönülése. Mivel szilárd fázisban csak a stabilabbnak mutatózó A konformer kristályosodik, várható, hogy alacsony hőmérsékleten, az A:B konformer arány nagyobb 1:1-nél.

A toluol- d_8 oldószerben elvégzett ^1H NMR mérések tanúsága szerint 202 K alatti hőmérsékleteken valóban megfigyelhető a jelek különválása. 187 K-en a nagyobb eltolódású α és α' jelek teljesen elkülönülnek 4.84 és 4.51 ppm értékeknél. A β és β' protonok jele 2.65 pp-nél csak torzul, de a jelek nem különülnek el. Az $\alpha:\alpha'$ jelek intenzitás aránya közel 2:1. A hőmérséklet emelésével mindkét izopropil-csoport forgása megindul, s az $\alpha\text{—}\beta$ és $\alpha'\text{—}\beta'$ jelpárok fokozatosan összeolvadnak. Megközelítően 217 K-en van e folyamatok koaleszcenciája, majd 257 K-en 1:1 intenzitás aránnyal kiélesednek a jelek. További hőmérséklet emelés hatására megindul a rotáció az amid-kötés körül is, ami az $\alpha\text{—}\alpha'$ valamint $\beta\text{—}\beta'$ magcseréket eredményez. Ez végülis a négy különböző proton jel összeolvadását eredményezi. E koaleszcencia 321 K-en következik be.

5.1.2 Kicserélődést leíró matematikai modellek.

A hőmérséklet függő mérések tanúsága szerint az izopropil- és trimetil-szilil-karboxilát csoportok forgása energetikailag jól elkülönülnek. Alacsony hőmérsékleten az izopropil-csoportok forgása jól mérhető, míg a trimetil-szilil-karboxilát-csoport forgása mérhetetlenül lassú, sebessége nullának tekinthető. Magasabb hőmérsékleten a karboxilát-csoport sebessége mérhető gyorsá válik, de az izopropil-csoportok forgása már *mérhetetlenül gyors*. Ez a tény a számításokat egyszerűsítő szétcsatolást enged meg a spinrendszer leírásában, s különösen alacsony hőmérsékleten egyszerűsíti a matematikai modellt. A két izopropil-csoport mozgása is tekinthető vagy korreláltnak, vagy korrelálatlannak, s ettől függően két eltérő modell alkotható. Előbbi esetben mindkét csoport forgását azonos sebességi állandó, míg a korrelálatlan esetben független reakciók lévén, független sebességi állandók jellemzik. A spektrum analízis egyik célja a *korrelált mozgás* kérdésének eldöntése.

5.1.2.1. Alacsony hőmérsékletű, korrelált mozgást leíró modell

E modell szerint az amid-kötés körül nincs forgás. Az izopropil-csoport mozgása korrelált ("gear effect", fogaskerék effektus), azaz a két iPr-csoport közelsége miatt bármelyik csoport 180° -os elfordulása magával vonja a másik csoport szinkron átfordulását.

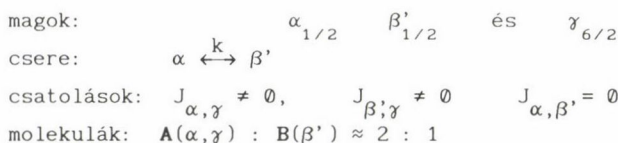


A két izopropil-csoport mágnesesen nem függ össze, a közöttük levő kapcsolat kizárólag molekuláris természetű. Egyrészt közös a két rendszerben a két konformer móltört-aránya (Szuper-X), másrészt azonos a két csere-folyamat sebességi állandója ($k_1=k_2=k$) (Szuper-K). Így a Szuper-X és Szuper-K faktorizációk használatával a négy kicserélődő metin-mag rendszere két, kétmagcserés rendszerrel helyettesíthető. E cserefolyamatok olyan fiktív protonvándorlásnak tekinthetők, mely reakciókban **A** molekula protonjai átvándorolnak **B** molekulába, miközben **B** protonjai **A**-ba jutnak.

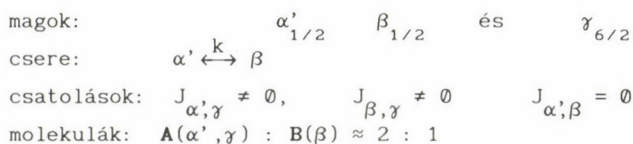
Pontosabb modell figyelembe venné a metil-csoportok helycseréit is, de mivel e metil-jelek nagyon közel esnek egymáshoz, a jel hőmérséklet-függése nem annyira jellemző, így e jelcsoport pontos leírása elhanyagolható. A metil-csoportok jelenlétét azonban a metin-jeleken okozott

felhasadás erejéig célszerű figyelembe venni, ugyanis a metil-csoportok kémiai csatolásban vannak a vizsgált metin-protonokkal. E csatolás leírására a két magos modellek finomításra szorulnak. Egy harmadik *pszeudomag* 6/2-es spinnel csatolódik egy metin protonhoz. Ez leírja a metin-jel szeptett multiplicitását. Természetesen minden metinhez tartozna egy pszeudo-metil mag, de mivel a spektrum metil-régiója kívül esik a vizsgálaton, a modell tovább egyszerűsíthető úgy, hogy csak egy-egy pszeudomagot tartalmaznak a rendszerek, s mindkét 1/2 spinű metin-proton ezzel a 6/2 spinű maggal csatolódik, de egymással nincsenek csatolásban. E modell értelemszerűen *hamis* a metil tartományban, de hiteles a metin-proton jelek leírásában!

I. spinrendszer: magok:



II. spinrendszer: magok:



Az IPRSIC mért és az 5.1.2.1. modell szerint számított spektrum sorozatait az 5.1. ábra mutatja be. A görbeillesztéssel nyert sebességi állandó és hőmérséklet adatokból képezett linearizált összefüggés a 5.2. ábrán látható. A négy metin proton kémiai eltolódásának hőmérséklet-függését a 5.3. ábra érzékelteti. Az A és B rotamerek móltörtjeit csak a 187 K ($x_B = 0,3767$) és 257 K ($x_B = 0,3522$) hőmérsékleteken volt érdemes finomítani, a közbülső hőmérsékleten - a feladat túlhatározottságát elkerülendő - lineáris interpolációval kaptak értéket. A T_2^* relaxációs idők ugyancsak rögzítettek voltak, így a $T_{2,k}^*$ hipersík egy metszetében történt a többi paraméter finomítása.

Bár az IPRSIC vegyület esetén nem sikerült a kísérleti spektrum felbontását oly mértékben megnövelni, hogy a spin-spin csatolások függetlenül jelenjenek meg, de a fenti modell egyértelműen jobb eredményt nyújtott, mint a csatolásokat elhanyagoló, pszeudomag nélküli 2 x 2 magos modellek. Az IPRSIC két oxigén atomját kénatomokkal helyettesítő

ditio-származékában a metin protonok multipliett felhasadása mérhető, és e felhasadást a 2×3 magos modell kiválóan leírja (5.4. ábra). E vegyület vizsgálata még folyamatban van, így csak egy kiragadott példa illusztrálja a modell jóságát.

5.1.2.2. Alacsony hőmérsékletű, korrelálatlan mozgást leíró modell

Ez esetben is az amid-kötés körüli forgás zérus sebességűnek, azaz elhanyagolhatónak tekinthető. Az izopropil-csoportok forgása viszont korrelálatlan. Mivel a szilil-szubsztituált észter oxigén és a karbonil-oxigén nem csak mágnesesen, de várhatóan szterikususan is kissé különböző hatással lehetnek az iPr-csoportokra, e modell szerint várható, hogy a két csoport mozgása különböző paraméterekkel (k_1 és k_2) jellemezhető. E modell jellemzői:

I. spinrendszer: magok: $\alpha_{1/2}$ $\beta'_{1/2}$ és $\gamma_{6/2}$
csere: $\alpha \xrightleftharpoons{k_1} \beta'$
csatolások: $J_{\alpha,\gamma} \neq 0$, $J_{\beta',\gamma} \neq 0$ $J_{\alpha,\beta'} = 0$
molekulák: $A(\alpha,\gamma) : B(\beta') \approx 2 : 1$

II. spinrendszer: magok: $\alpha'_{1/2}$ $\beta_{1/2}$ és $\gamma_{6/2}$
csere: $\alpha' \xrightleftharpoons{k_2} \beta$
csatolások: $J_{\alpha',\gamma} \neq 0$, $J_{\beta,\gamma} \neq 0$ $J_{\alpha',\beta} = 0$
molekulák: $A(\alpha',\gamma) : B(\beta) \approx 2 : 1$

k_1 és k_2 független mennyiségek. A Szuper-X faktorizáció révén a két spinrendszer külön-külön számolható, de az A és B molekulák móltörtjei mindig azonosak a két reakcióban. E modell alkalmazásával az egyes spektrumok szimulálása alig néhány század százalékkal lett jobb. Az 5.1. ábrától való eltérés szemre észrevehető. A paraméterfinomítással kapott k_1 és k_2 értékekre külön elvégezve az Eyring összefüggés szerinti kiértékelést, az illesztett egyenesek az 5.5. ábrán láthatók.

A korrelált mozgást leíró modell adatait feldolgozó, az egyenes illesztést végző FITIT program eredménylistája az 2. táblázatban látható.

2. táblázat

A nem korrelált mozgást leíró modell termodinamikai paramé-
tereinek számítására szolgáló FITIT program eredménylistája

Reaction speed parameter analysis program /FITIT/
on the base of linearized Eyring equation
Rohoczy - Valko - Vajda /1991/

Input data file name : iprk1-d.dat

No. of X column [1/T] : 1

No. of Y column [ln(k/T)] : 2

Kappa value (1.0 or 0.5) : 1

Y = A * X + B least square difference line fitting

I	X	Y(meas.)	Y(calc.)	Diff.
1	5.34800D-03	-2.02960D+00	-2.08233D+00	5.27343D-02
2	5.07600D-03	-6.57400D-01	-6.77717D-01	2.03172D-02
3	4.95000D-03	4.40000D-03	-2.70494D-02	3.14494D-02
4	4.83100D-03	4.66300D-01	5.87469D-01	-1.21169D-01
5	4.60800D-03	1.67590D+00	1.73905D+00	-6.31476D-02
6	4.31000D-03	3.33750D+00	3.27793D+00	5.95721D-02
7	3.89100D-03	5.46190D+00	5.44166D+00	2.02432D-02

LSQ difference : 2.68109D-02

Corrected empirical spread : 7.32269D-02

Correlation coefficient : -9.99654D-01

Degree of freedom : 5

Critical T-value (95% confid.level) : 2.57100D+00

Param.	Estimated v.	Spread	Lower limit	Upper limit
A	-5.16403D+03	6.07252D+01	-5.32015D+03	-5.00790D+03
B	2.55349D+01	2.87732D-01	2.47951D+01	2.62747D+01

Parameter	Estimated	Spread	Lower limit	Upper limit
DeltaH (kJ/mol) :	42.94	0.50	44.23	41.64
DeltaS (J/mol/k):	13.97	6.15	7.82	20.12
DeltaH (kcal/mol):	10.25	0.12	10.56	9.94
DeltaS (e.u.) :	3.34	1.47	1.87	4.80

A két, egymástól független modell szerint számolt termodinamikai eredményeket az alábbi táblázat foglalja össze:

Korrelált mozgás esetén:

$$\Delta H_{\text{corr.}}^{\ddagger} = 42.9 \pm 0.5 \text{ kJ/mol} \qquad \Delta S_{\text{corr.}}^{\ddagger} = +14 \pm 6 \text{ J/mol/K}$$

míg a független rotáció esetén:

$$\begin{aligned} \Delta H_{k1}^{\ddagger} &= 41.1 \pm 0.5 \text{ kJ/mol} & \Delta S_{k1}^{\ddagger} &= +6 \pm 6 \text{ J/mol/K} \\ \Delta H_{k2}^{\ddagger} &= 45.7 \pm 1.0 \text{ kJ/mol} & \Delta S_{k2}^{\ddagger} &= +27 \pm 13 \text{ J/mol/K} \end{aligned}$$

A független rotációs modell szerint a két forgás termodinamikai paraméterei különbözöek, viszont ezen adatoknak a hibái a korrelált mozgást feltételező modell eredményeinek hibáihoz képest nem csökkennek, hanem nőnek. Eszerint a független forgás modellje nem jobb, s a spektrum fittelésnél nyert jobb illeszkedések mindössze a túlparaméterezettség következményei. Ezen összehasonlításból megállapítást nyert, hogy az IPRSIC vegyületben a két izopropil-csoport kölcsönösen gátolja egymás forgását.

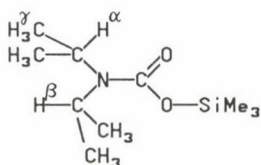
5.1.2.3 Amid-kötés körüli forgást is leíró modell

Magasabb hőmérsékleten az előbb modellezett izopropil-csoportok forgásán kívül mérhető gyorsá válik az amid-kötés körüli forgás is. Ez az α és α' , valamint a β és β' magok szimultán magcserejét jelenti. Természetesen a korábbi magcsere folyamatok is működnek, bár paramétereik már csak nagyon nagy pontatlansággal finomíthatók. Ennek ellenére a spektrum alakjára valamennyi folyamat együttesen van hatással, s ezt a matematikai modellnek is tükröznie kell. Mivel az alacsony hőmérsékletű számítások tanúsága szerint nincs értelme az iPr-csoportok forgását függetlennek tekinteni, így a magasabb hőmérsékleti régióban is a korrelált mozgás modelljét használjuk. E modell általános jellemzői tehát: egyetlen rendszer, öt mag ($\alpha, \alpha', \beta, \beta', \gamma$), két csere folyamat - mindegyikében négy elemi magcsere.

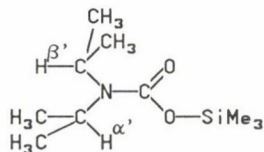
III. spinrendszer: magok:

$\alpha_{1/2}$ $\beta_{1/2}$ $\alpha'_{1/2}$ $\beta'_{1/2}$ és $\gamma_{6/2}$

1. csere (iPr-rot.):

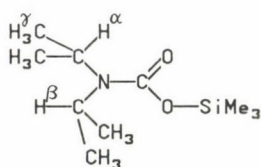


A

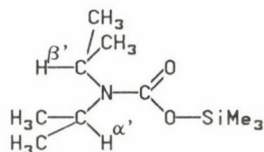


B

2. csere (amid-rot.):



A



B

csatolások:

$$J_{\alpha,\gamma} \neq 0, \quad J_{\beta,\gamma} \neq 0$$

$$J_{\alpha',\gamma} \neq 0, \quad J_{\beta',\gamma} \neq 0$$

minden egyéb csatolásra $J = 0$

molekulák:

$$A(\alpha,\beta,\gamma) : B(\alpha',\beta') \approx 2 : 1$$

A korábbi matematikai modellekhez képest, ahol két független egyenletrendszerben két - azonos vagy eltérő - sebességi állandó szerepelt, e modellben egyetlen egyenletrendszer van, s benne két független sebességi állandó paraméter. Az 1. cserefolyamat k_1 sebességi állandója e hőmérséklet tartományban már túl gyors a lineshape analízissel történő meghatározáshoz. E paraméter értékei reális hibával nem finomíthatók. Értéküket

célszerűbb az alacsonyabb hőmérsékleten nyert termodinamikai adatokból az Eyring-egyenlet szerint számolni. Az amid-kötés körüli forgás k_a paraméterére természetesen érzékeny a spektrum, így e sebességi állandó közvetlenül finomítható. A paraméterek finomítása után nyert $\ln(k_a/T)$ versus $1/T$ adatok és az azokhoz illeszkedő egyenes az 5.6. ábrán látható. Az amid-kötés körüli forgás egyenes illesztéssel nyert termodinamikai paramétereit:

$$\Delta H_a^\ddagger = 68.6 \pm 0.4 \text{ kJ/mol} \qquad \Delta S_a^\ddagger = +15.0 \pm 4.4 \text{ J/mol/K}$$

Ezen adatokból számított $\Delta G_{298K}^\ddagger = 64.1 \text{ kJ/mol}$, mely érték az irodalomban már közölt iPr_2NCOME 75.4 kJ/mol ^[16,17] és az $iPr_2NCOOMe$ 51.1 kJ/mol ^[18] értékek közé esik. Ez az összehasonlítás igazolja, hogy az N-CO kötés erőssége a delokalizáció miatt az észterekhez hasonlóan kisebb az amidokénál, de az észterekénél erősebb a Si jelenléte miatt lehetséges egyéb O-Si kölcsönhatások következtében. Az 5.7. ábra a teljes vizsgált hőmérséklet tartományban mutatja be a kísérleti és a számított spektrumokat.

5.2. A *cisz*-1,2-dimetil-ciklohexán gyűrűinverziójának vizsgálata ^{13}C DNMR spektroszkópiával

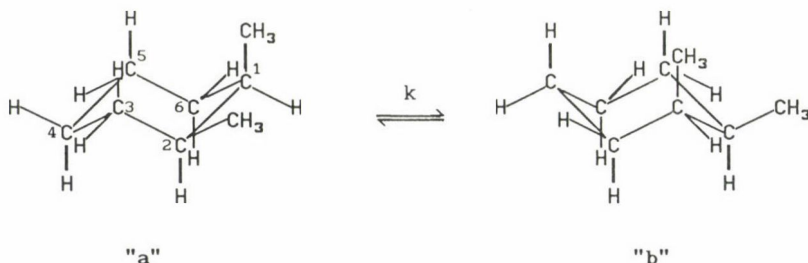
5.2.1 Kísérleti és elméleti háttér

A ciklohexán-gyűrű inverziója régóta tárgyát képezi a dinamikus NMR vizsgálatoknak^[19-26]. A 1H NMR spektrumban fellépő sokmagos, bonyolult csatolt spinrendszer számítása azonban megoldhatatlanul nehéz feladatot jelent. A részlegesen deutérium-helyettesített származékok 1H spektruma már sokkal egyszerűbb, ezért a kísérleti eredmények nagy része az izotóp-helyettesített származékok vizsgálatáról számolnak be^[20].

A jelenlegi NMR készülékek már elegendően nagy érzékenységuék ahhoz, hogy - izotóp helyettesítés nélkül is - nem túl hosszú jel akkumulációval a DNMR mérések igényeit is kielégítő jel/zaj viszony legyen elérhető. A ^{13}C NMR spektrumban (széles sávú protonlecsatolást alkalmazva), nem lépnek fel skalár csatolások^[21-23], így a spinrendszerek sokkal egyszerűbb rész-rendszerekké esnek szét. E rész-rendszerek halmaza a TEDDY programmal egységesen és egyidejűleg kezelhető. Az alábbi példa egy ilyen

rendszert és a TEDDY programmal nyert eredményeket mutatja be.

A *cisz*-1,2-dimetil-ciklohexán (DMCH) a kölcsönös (mutual) kicserélődési reakciók szép példája. A szobahőmérsékletű ^{13}C NMR spektrumban (aceton- d_6 oldószer a deutérium-lock biztosítására) négy, viszonylag éles szingulett jel található. A szubsztituált, terciér szén jele 34.9 ppm-nél jelentkezik, a szomszédos, szekunder szén jele 31.9 ppm-nél, és a távolabbi szekunder CH_2 -jel 24.2 ppm-nél, míg a metil-csoportok primer szén-jele 16.4 ppm-nél olvasható le. Az ekvatoriális és axiális szubsztituens pozíciók jelei megkülönböztethetetlenek, jelezve, hogy a gyűrű átfordulása ezen a hőmérsékleten az NMR mérés számára túl gyors. 223 K-re lehűtve az oldatot a ^{13}C jelek száma nyolcra nő. A lassabb gyűrűinverzióknak következtében az axiális pozíciójú szubsztituensek ekvatoriális-, az ekvatoriálisak axiális pozíciókba kerülnek. Ezen pozíciók a szén-atomok kémiai eltolódásán is megmutatkoznak. A hat gyűrű- és két metil-szén jelek a fenti magtípusok axiális- és ekvatoriális pozíció szerinti megkettőződésével jelennek meg. A metin jelek $\text{C}_2=35.2$ és $\text{C}_1=33.3$ ppm-nél, a szomszédos metilén jelek $\text{C}_6=33.8$ és $\text{C}_3=28.6$ ppm-nél, "távolabbi" metilén jelek $\text{C}_4=27.1$ és $\text{C}_5=20.1$ ppm-nél, a metil-csoport $\text{C}_{\text{eq}}=20.5$ és $\text{C}_{\text{ax}}=11.5$ ppm-nél azonosíthatók.



Az **a** és **b** *invertomerek* ugyanakkor egymásnak tükörképi párjuk és NMR méréssel megkülönböztethetetlenek. E molekuláris szinten megnyilvánuló szimmetria teszi lehetővé a kölcsönös kicserélődési modellt, és a 3. pontban részletesen tárgyalt szimmetria faktorizáció alkalmazását. A proton-lecsatolás következtében a szén atomok egymástól függetlenek és csak a kémiai kicserélődés teremt közöttük figyelembe veendő kölcsönhatást. E kölcsönhatások magpáronként érvényesülnek a gyűrűátfordulás során. A proton-lecsatolás e magpárokra különböző NOE hatást gyakorol, mely a különböző párba tartozó szénjelek eltérő intenzitásában mutatkozik meg. E magpárok tagjainak kémiai eltolódása különböző, s természetesen az

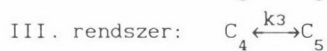
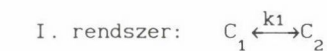
eltolódás különbségek is eltérőek. Ebből fakadóan a különböző magpárok jeleinek maximális kiszélesedése (koaleszcenciája) más és más hőmérsékleten mutatkozik. Ezért a koaleszcencia már nem egy adott hőmérséklethez, hanem egy hőmérséklet tartományhoz rendelhető. Ennek ellenére valamennyi magpár kicserélődési folyamata *ugyanazon* sebességi állandóval jellemezhető.

5.2.2 A DMCH gyűrű-átfordulását leíró modell

Az eddigiek alapján egyszerűen megfogalmazható a gyűrű átfordulást leíró modell:

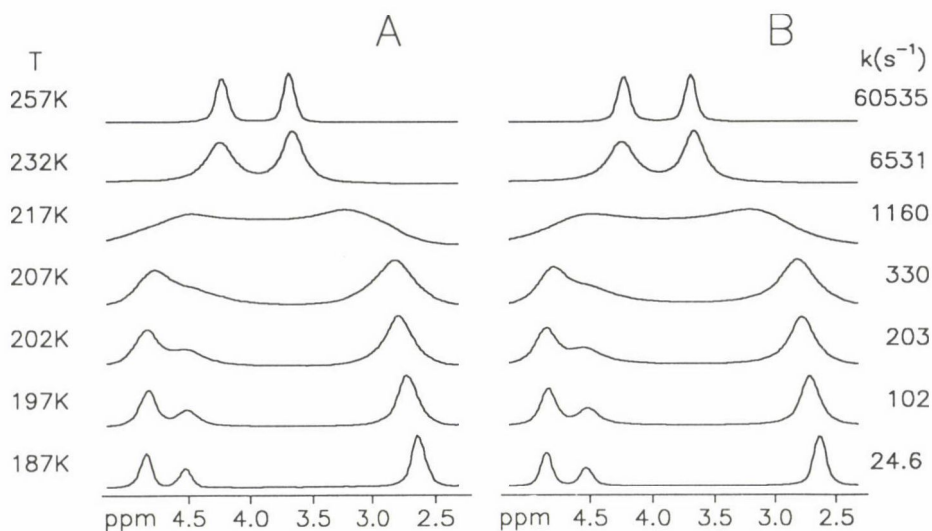
Kölcsönös kicserélődés, **a** és **b** konformer populációja azonos.

Összesen nyolc mag, ezek négy két-magos spinrendszert alkotnak.

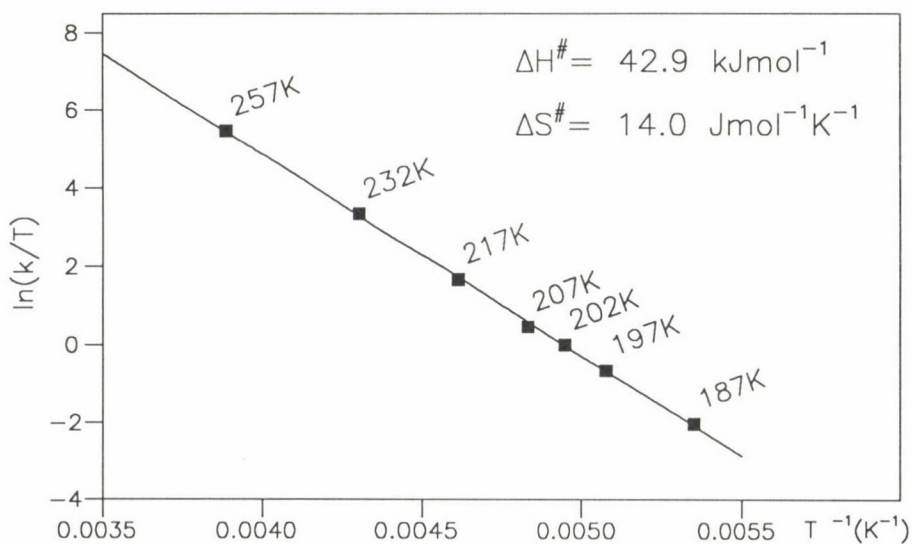


A négy különböző spin-rendszer szimultán számított spektrumainak szuperpozíciója eredményezi a mért kísérleti spektrumot. A különböző magpárokra (spin-rendszerekre) eltérő NOE effektus lép fel, ami eltérő jelintenzitást eredményez. Ezt a modellt egyedi, és hőmérséklettől független szorzófaktorok alkalmazásával veszi figyelembe a szuperpozíció során.

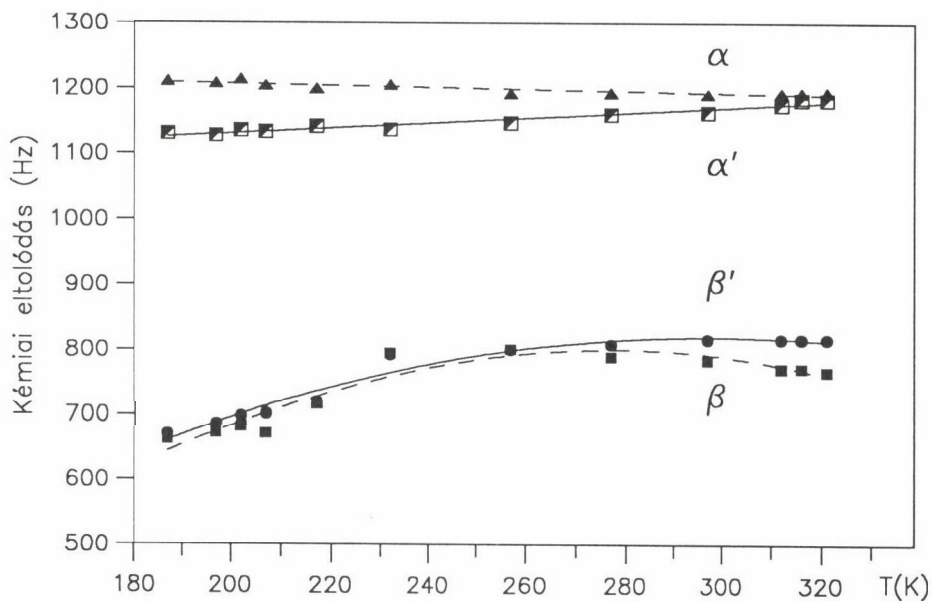
Az 5.8. ábra a DMCH hőmérséklet függő ^{13}C NMR spektrum sorozatát, s a fenti modellt szerint számolt spektrum-sereget mutatja be. Az 5.9. ábra az egyes szén magok kémiai eltolódásának hőmérsékletfüggését mutatja be a paraméter finomítások után. A koaleszcencia közeli 243 - 258 K tartományban a kémiai eltolódások ingadozása a feladat túlhatározottságára utal. Az 5.10. ábra a görbeillesztéssel nyert sebességi állandók és a hőmérséklet közötti lineáris $\ln(k/T)$ versus $1/T$ összefüggést mutatja be. A kísérleti pontokhoz legkisebb négyzetes eltéréssel illesztett egyenes paramétereiből a gyűrűinverzió termodinamikai aktiválási paraméterei az *Eyring-féle* összefüggések (3.31-3.34 egyenletek) alapján meghatározhatók.



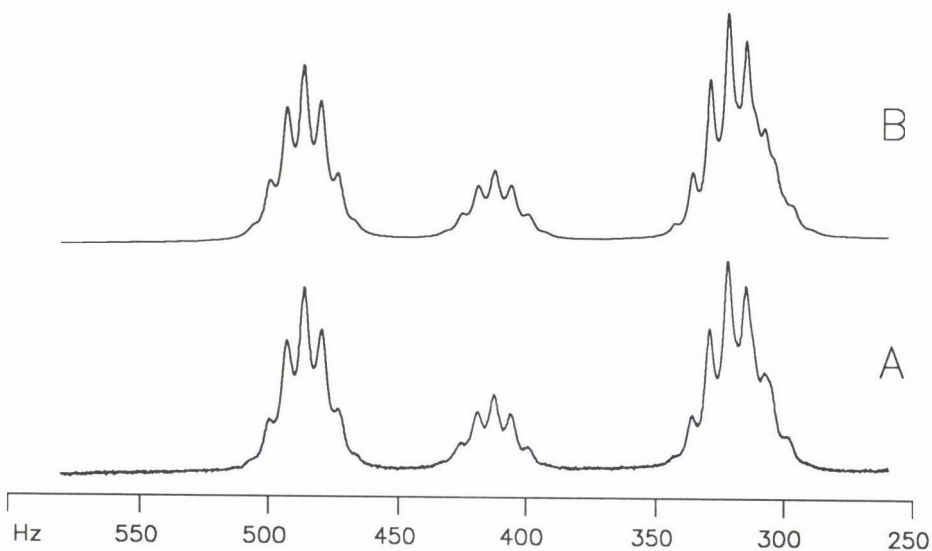
5.1. ábra. Az IPRSIC kísérleti (A) és szimulált (B) ^1H NMR spektrumai a 187 - 257 K tartományban.



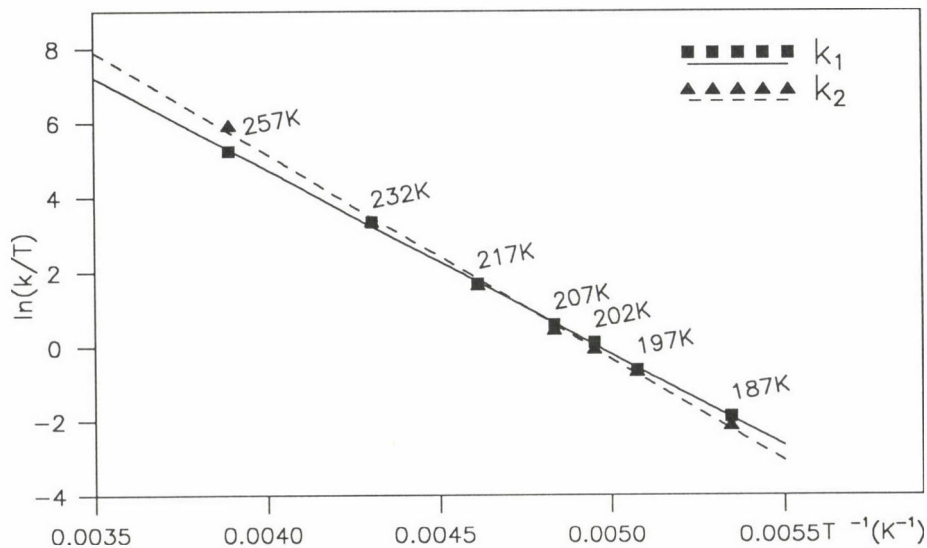
5.2. ábra. Az IPRSIC korrelált forgási modell szerint számolt sebességi állandóinak hőmérsékletfüggése.



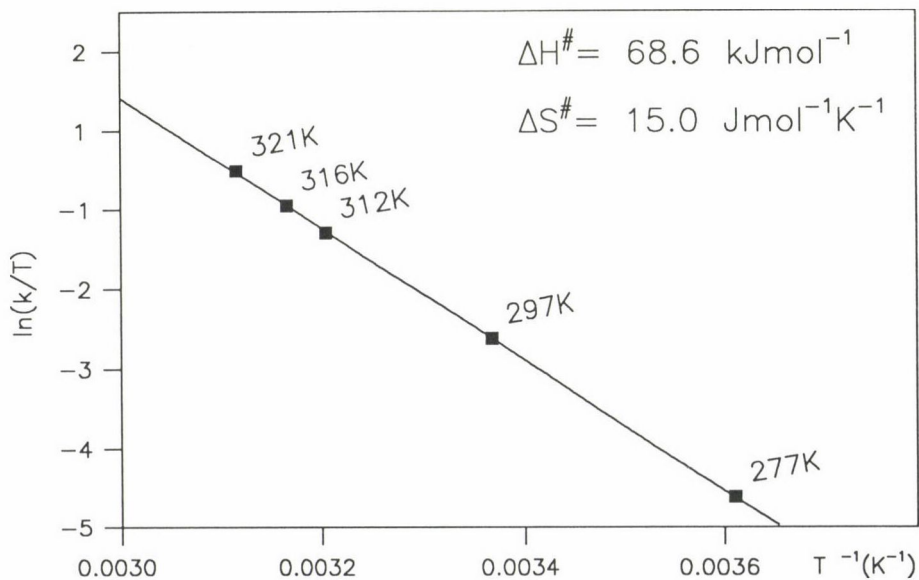
5.3. ábra. Az IPRSiC α , α' , β és β' metin-protonjainak kémiai eltolódásának hőmérsékletfüggése.



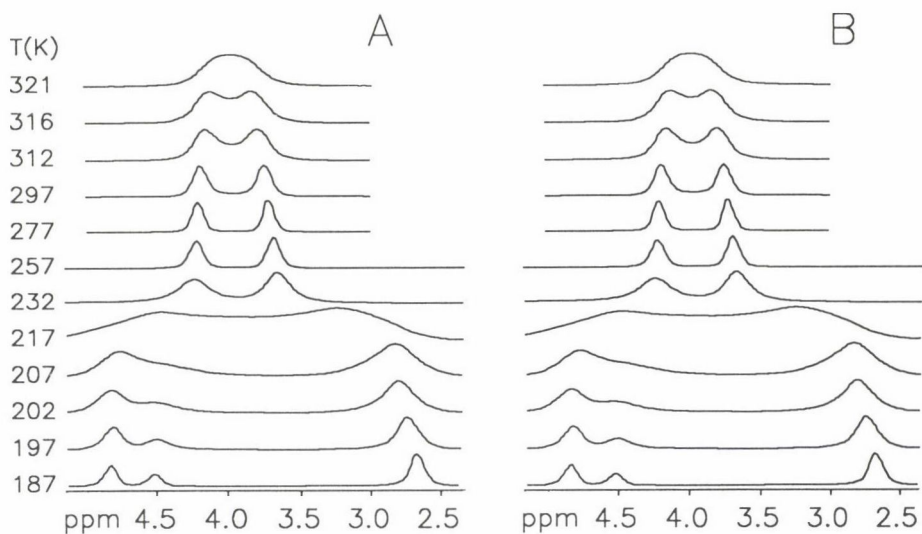
5.4. ábra. Az iPrC(S)SSiMe kísérleti (A) és szimulált (B) ^1H NMR spektruma 200 K hőmérsékleten CDCl_3 oldószerben.



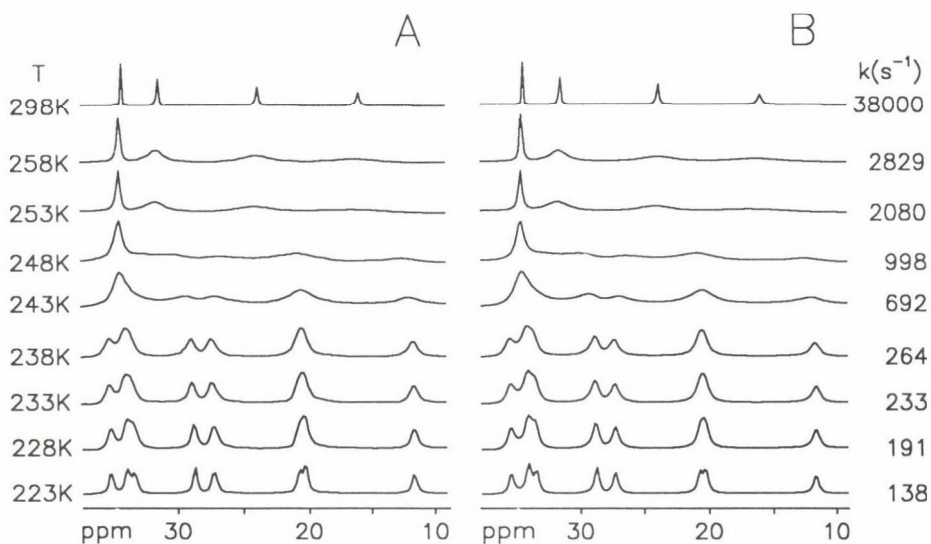
5.5. ábra. Az IPRSIC izopropil-csoportjainak k_1 és k_2 forgási sebessége a hőmérséklet függvényében a "nem-korrelált" modell szerint.



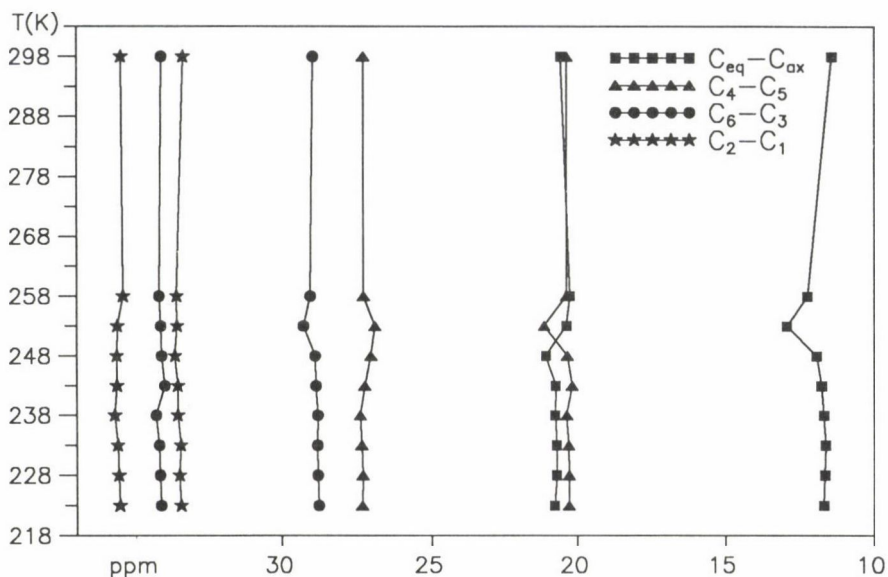
5.6. ábra. Az IPRSIC izopropil-csoportoknak az amid-kötés körüli forgásának hőmérsékletfüggése és a számolt aktiválási paraméterek.



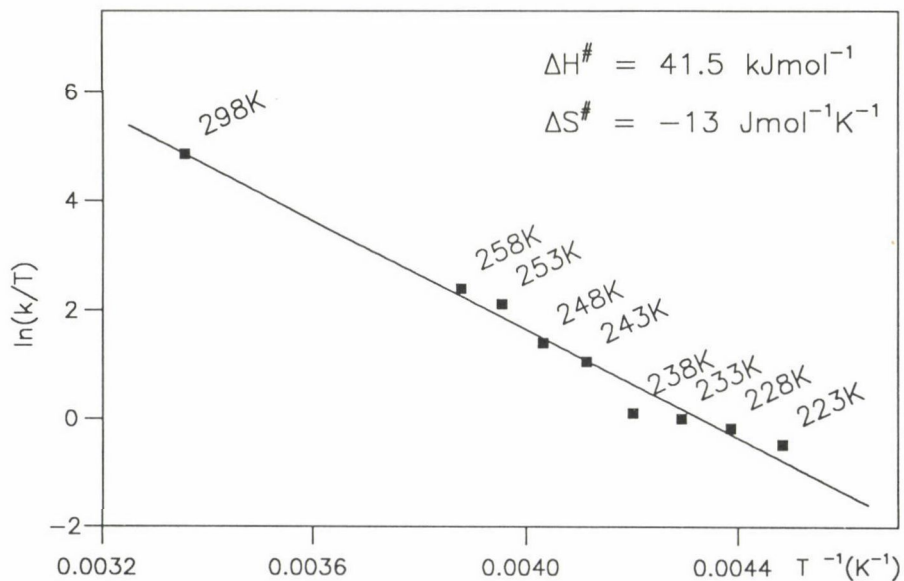
5.7. ábra. Az IPRSIC kísérleti (A) és szimulált (B) ^1H NMR spektrumai a teljes 187 - 321 K tartományban, toluol- d_8 oldószerben.



5.8. ábra. A DMCH mért (A) és szimulált (B) ^{13}C NMR spektrumai a hőmérséklet illetve a számolt k sebességi állandók függvényében.



5.9. ábra. A DMCH szén atomjainak a hőmérséklet függvényében bekövetkező kémiai eltolódás változása.



5.10. ábra A DMCH gyűrű-inverziós sebességi állandójának hőmérsékletfüggése.

Ehhez azonban figyelembe kell venni a gyűrűinverzió sajátosságait statisztikus mechanikai szempontból is, melyek kissé eltérnek a már bemutatott, kémiai kötés körüli forgás eseteitől. Egy csoport forgása esetén ugyanis, amennyiben a torziós rezgés gerjesztése eléri a szabad forgást akadályozó potenciálgát tetejét, gyakorlatilag biztos az átjutás a gát másik oldalán található másik stabilis *rotamer* formába. Ez esetben a κ transzmissziós együttható értéke közel azonos eggyel. A gyűrűinverzió esetében azonban a két potenciál-minimumot (stabil székek konformerek) elválasztó gát széles, s ezen több kisebb lokális minimum is van (twisted konformerek). Ilyenkor a gát tetejére való feljutás még nem garantálja a biztos átjutást a másik stabil konformerbe, hiszen az új konformerré való átalakulásnak, valamint az az eredeti konformerbe való visszalakulásnak a valószínűsége közel azonos (50-50%), s ilyenkor a transzmissziós együttható $\kappa = 0,5$. E transzmissziós együtthatóval számolva a gyűrűinverzió aktiválási paraméterei a DMCH vegyületben:

$$\Delta H^\ddagger = 41.5 \text{ kJ/mol} \quad \text{és} \quad \Delta S^\ddagger = -13 \text{ J/mol/K}$$

Az irodalomban közölt $\Delta H^\ddagger = 50.2 \text{ kJ/mol}$ és $\Delta S^\ddagger = +40 \text{ J/mol/K}$ értékektől^[21] való nagy eltérés és az egyenes illeszkedésének a hibája a mérés során fellépő termosztálási gondokat jelzik. Ezen eltérések mértéke azonban nem haladja meg például a ciklohexán hasonló paramétereinek indadozásait az irodalomban, melyek $\Delta H^\ddagger = 38.1$ -től 48.2 kJ/mol -ig és $\Delta S^\ddagger = -24.3$ -tól $+20.5 \text{ J/mol/K}$ -ig terjednek.^[24-26]

6. Köszönetnyilvánítás

Itt ragadom meg az alkalmat, hogy köszönetet mondjak öt éves kutatási és fejlesztési munkám támogatóinak, így dr. PONGOR GÁBORnak, aki mindvégig figyelemmel kísérte munkámat, és hasznos észrevételeivel, tanácsaival nagyban hozzájárult munkám sikeréhez. Köszönetet mondok munkám támogatásáért Dr. CSÁKVÁRI BÉLA professzornak és KNAUSZ DEZSŐ adjunktusnak, akik elindítottak e kutatási téma irányába. Köszönet illeti tanszéki kollégáimat KOLOS ZSUZSÁt, MÖRTL MÁRIÁt, NAGY ZOLTÁnt, akik lelkes preparatív kémiai munkájukkal támogattak, valamint VARGA ERNŐt, ki vegyész hallgatóként elkészítette a program PASCAL nyelvű változatát. Dr. SOHÁR PÁL professzor, dr. PERCZEL ISTVÁN az EGIS gyógyszergyár szerkezet-kutatási osztályán voltak segítségemre a hőmérsékletfüggő mérések

elvégzésében. Prof. Dr. EERHARD BREITMAIER a bonni egyetem szerves kémiai tanszékén minden létező eszközt rendelkezésemre bocsátott munkám sikeres befejezéséhez, amiért külön köszönet illeti. Végezetül, de nem utolsó sorban köszönetet mondok a magyar Országos Tudományos Kutatási Alapnak pályázati munkám anyagi és erkölcsi támogatásáért.

Összefoglalás

A "TEDDY" egy újonnan kifejlesztett DNMR spektrum szimulációs program, mely spin-csoport-, kinetikai paraméter- és móltört-faktorizációs lehetőségekkel élve oldja meg a *Liouville-von Neumann* egyenleteket. Heurisztikus iterációs eljárás határozza meg a legjobb spektroszkópiai és kinetikai paramétereket. Aktivációs entalpia és entrópia számolási lehetőségek. Példák: 1,2-dimetil-ciklohexán gyűrű inverziójának ^{13}C DNMR és az N,N-diizopropil-karbaminsav trimetil-szilil-észter izopropil-csoportok korrelált forgásának ^1H DNMR spektrum szimulációja.

Summary

A DNMR spectrum simulation program "TEDDY" was developed, that applies spin group-, kinetic parameter- and mole fraction-factorization and solves *Liouville-von Neumann* equations. A heuristic iteration procedure determines the best spectroscopic and kinetic parameters of the spin systems. Activation enthalpy and entropy calculation options are available. Examples: ^{13}C DNMR of 1,2-Dimethyl-cyclohexane ring inversion, ^1H DNMR of correlated rotation of the iPr-groups of N,N-Diisopropyl-carbamic acid trimethyl-silyl ester.

Felhasznált irodalom

1. Sandström, J.: "Dynamic NMR Spectroscopy", Academic Press, London, New York (1982).
2. Kaplan, J. I., Fraenkel, G.: "NMR of Chemically Exchanging Systems", Academic Press, New York, London, Toronto (1980).
3. Binsch, G.: "Band-Shape Analysis" in "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", ed. L.M. Jackman, F.A. Cotton, Academic Press, New York (1975).
4. Szymanski, S., Binsch, G.: *J. Magn. Reson.*, **81** 104 (1989).

5. Binsch G.: *J. Am. Chem. Soc.*, 91 1304 (1969).
6. Ernst R. R., Bodenhauser G., Wokaun, A.: "*Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*", Claredon Press, Oxford (1987).
7. Boulil K., Henry-Rousseau O., Boulil, B.: *J. Chem. Educ.*, 67 662 (1990).
8. Binsch, G.: *Molecular Physics*, 15 469 (1968).
9. Binsch, G.: *J. Magn. Reson.*, 32 145 (1978).
10. Emsley, J. W., Feeney, J., Sutcliffe, L. H.: "*High Resolution NMR Spectroscopy*", Pergamon Press (1965).
11. Eberlein, P. J.: "*Solution to the Complex Eigenproblem by a Norm Reducing Jacobi Type Method*", in "*Linear Algebra*" ed. J.H. Wilkinson, C. Reinsch, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1971).
12. Szymanski, S.: *Molecular Physics*, 55 763 (1985).
13. Szymanski, S.: *Molecular Physics*, 60 897 (1987).
14. Atkins, P. W.: "*Physical Chemistry*", 4-th ed., Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo (1990).
15. Rohonczy, J., Knausz, D., Csákvári, B., Sohár, P., Pelczer, I., Párkányi, L.: *J. Organometal. Chem.*, 340 293 (1988).
16. Ramey, K. C., Lonick, D. J., Whitehurst, P. W. Wise, W. B.: *Org. Magn. Reson.*, 3 767 (1971).
17. Lidén, A., Roussel, C., Liljefors, T., Chanon, M., Carter, R. E., Metzger, J., Sandström, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 98 2853 (1976).
18. Liljefors, T., Sandström, J.: *Org. Magn. Reson.*, 9 276 (1977).
19. Höfner, D., Lesko, S. A., Binsch, G.: *Org. Magn. Reson.*, 11 179 (1978).
20. Friebolin, H., Faist, W., Schmid, H. G., Kabuss, S.: *Tetrahedron Letters*, 1317 (1966).
21. Schneider, H.-J., Price, R., Keller, T.: *Angew. Chem.*, 83 759 (1971).
22. Breitmaier, E., Voelter, W.: "*Carbon-13 NMR Spectroscopy*", VCH Publishers, Weinheim, Basel, Cambridge, New York (1990).
23. Sohár, P.: "*Szénrezonancia-spektroszkópia*", "A Kémia Legújabb Eredményei", 59 szerk.: B. Csákvári, Akadémiai Kiadó, Budapest (1984).
24. Döpke, W.: "*Dynamische Aspekte der Stereochemie organischer Verbindungen*", Akademie-Verlag, Berlin (1979).
25. Meiboom, S.: *Amer. Chem. Soc. Symp.* 1 (1962).
- Allerhand, A., Chen, F., Gutowsky, H. S.: *J. Chem. Phys.*, 42 3040 (1965).

CONTENTS

Session of the Inorganic and Organometallic Working Party celebrating the 70 years anniversary of the foundation of the Inorganic Chemistry Department at the Technical University of Budapest (7th of June, 1991)

<i>Nagy, J., Gresz, S., Pálóssy, L.</i> : History of the Institute of Inorganic Chemistry at the Technical University of Budapest	1
<i>Réffy, J.</i> : Educational activity of the Department of Inorganic Chemistry at the Technical University of Budapest	9
<i>Nyulászky, L., Pasinszki, T., Réffy, J., Veszprémi, T., Zsombók, Gy.</i> : Photoelectron spectroscopy in the structural studies of elementoorganic compounds	17
<i>Hencsei P., Kovács I., Bihátsi L.</i> : Recent results in structural investigations of silatrans	33
<i>Nagy, J.</i> : Silicones and their application	38
<i>Wagner, Ö.</i> : A new transdermal system	51
<i>Liptay Gy., Kenessey, G., Kuzmann-Borbély, A., Erdősy, M.</i> : Thermoanalytical researches and their results carried out at the Department of Inorganic Chemistry at the Technical University of Budapest	59

Lectures

<i>Kiss, L., Láng, Gy.</i> : Model of anodic dissolving of indium	69
<i>Csempeš, F., Rohrsetzer, S.</i> : Flocculation of colloid dispersions by neutral polymer mixtures, I. Influence of polymer-bridge on the kinetics of flocculation	87
<i>Csempeš, F., Rohrsetzer, S.</i> : Flocculation of colloid dispersions by neutral polymer mixtures, II. Influence of competitive adsorption on the formation of polymer-bridge	103
<i>Lowrey, A. H., Williams, R. W.</i> : Computational studies on hydrated molecules	115
<i>Szalay, R., Knausz, D., Szakács, L., Ujszászy K., Csákvári B.</i> : Synthesis of trimethylsilyl-carbamidates by using nitrogen containing heterocyclic compounds and study of their solvolysis	131
<i>Mörtl, M., Knausz, D., Szakács L., Csákvári, B.</i> : Synthesis and reactions of new carbamic acid silyl esters	139
<i>Knausz, D., Kolos, Zs., Meszticzky, A., Csákvári, B.</i> : Silylcarbamidates as derivatization reagents	147

Review

<i>Rohonczy, J.</i> : Total lineshape analysis of DNMR spectra by IBM personal computer	161
--	-----

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat igazgatója
A nyomdai munkálatokat az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte

Felelős vezető: Zöld Ferenc

Budapest, 1993. — Nyomdai táskaszám: 21253

Felelős szerkesztő: Csákvári Béla

Műszaki szerkesztő: Sándor István

Megjelent: 17,5 (A/5) ív terjedelemben

HU ISSN 0022—9814

Ára: 300,—Ft

TARTALOMJEGYZÉK

A Szervetlen és Fémorganikus Kémiai Munkabizottság ünnepi ülése a BME Szervetlen Kémiai Tanszéke megalakulásának 70. évfordulója alkalmából (1991. június 7.)

<i>Nagy J., Gresz I.-né, Pálóssy L.-né: A BME Szervetlen Kémia Tanszék történetének ismertetése</i>	1
<i>Réffy J.: A Szervetlen Kémia Tanszék oktatási tevékenysége</i>	9
<i>Nyulászi L., Pasinszki T., Réffy J., Veszprémi T., Zsombok Gy.: A fotoelektron-spektroszkópia elemorganikus vegyületek szerkezetkutatásában</i>	17
<i>Hencsei P., Kovács I., Bihátsi L.: Szilatránok szerkezetvizsgálatának újabb eredményei</i>	33
<i>Nagy J.: A szilikonok és alkalmazásuk</i>	38
<i>Wagner Ö.: Új transzdermális rendszer kifejlesztése</i>	51
<i>Liptay Gy., Kenessey G., Kuzmanné Borbély A., Erdősy M.: A BME Szervetlen Kémia Tanszéken folyó termóanalitikai kutatás fő irányai és néhány eredménye</i>	59

Előadások

<i>Kiss L., Láng Gy.: Az indium anódos oldódásának modellje</i>	69
<i>Csempeš F., Rohrsetzer S.: Kolloid diszperziók flokkuláltatása neutrális polimerek elegyeivel, I. A polimerhíd-képződés hatása a flokkulálás kinetikájára</i>	87
<i>Csempeš F., Rohrsetzer S.: Kolloid diszperziók flokkuláltatása neutrális polimerek elegyeivel, II. A kompetitív adszorpció hatása a polimerhíd-képződésre</i>	103
<i>Lowrey, A. H., Williams, R. W.: Hidratált molekulákra vonatkozó számítások</i>	115
<i>Szalay R., Knausz D., Szakács L., Újszászy K., Csákvári B.: Trimetilszilil-karbamidátok előállítása nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületekből, valamint szolvólízisük vizsgálata</i>	131
<i>Mörtl M., Knausz D., Szakács L., Csákvári B.: Új karbamidsav-szililészterek szintézise és reakciói</i>	139
<i>Knausz D., Kolos Zs., Meszticzky A., Csákvári B.: Szililkarbamidátok mint származékképző reagens</i>	147

Összefoglaló értekezés

<i>Rohonczy J.: DNMR spektrumok total lineshape analízise IBM személyi számítógéppel</i>	161
--	-----